

400582

P.- 50.313

MP 168

Int. Cl.²: C07C



Memoria descriptiva

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
~~CLASE~~ CLASE _____

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de ALBRIGHT & WILSON LIMITED

entidad / ~~de nacionalidad~~ británica

con domicilio en Oldbury, cerca de Birmingham, Warwickshire,
Inglaterra,

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA SULFONAR HIDROCARBUROS"
(Clase Internacional C07c)

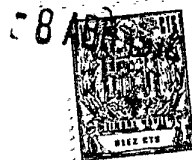
400582



5 La presente invención se refiere a la sulfonación de hidrocarburos. Hasta ahora se ha empleado un número de métodos para efectuar estas sulfonaciones. Por ejemplo, se ha hecho reaccionar el hidrocarburo con ácido sulfúrico u oleum, bien por encima o por debajo del punto de ebullición de la mezcla. Si se emplean temperaturas bajas, entonces se requiere normalmente un exceso de ácido sulfúrico, que será necesario separar del producto final. Si la mezcla se somete a reflujo por encima de su punto de ebullición, normalmente es necesario emplear un defecto estequiométrico del medio sulfonante, pero incluso en este caso hace falta un periodo de tiempo considerable para que la reacción se acerque bastante a ser completa de modo que el ácido sulfúrico esté en tan pequeña proporción en la mezcla que no precise separación. Si se emplea un exceso de ácido sulfúrico u oleum, entonces es probable que tenga lugar alguna carbonización.

10
15
20 También se han empleado métodos alternativos usando trióxido de azufre, como medio sulfonante. En un tipo de procedimiento se ha empleado trióxido de azufre líquido disuelto en dióxido de azufre líquido. En otro se ha empleado trióxido de azufre gaseoso en un gas inerte o en diluyente de aire. Los primeros procedimientos implican el uso de disolventes de bajo punto de ebullición, y presentan problemas de almacenamiento, que aunque no son insuperables, aumentan el coste del procedimiento. El uso de trióxido de azufre gaseoso ha requerido un aparato especializado con el fin de impedir la carbonización del

400582

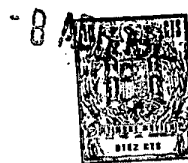


producto, tal como se describe en nuestra patente N^o 969516. Además, si se emplean estas técnicas para sulfonar materiales relativamente volátiles, como por ejemplo alcohol-bencenos de cadena corta, una proporción considerable del hidrocarburo puede volatilizarse en la corriente gaseosa y se pierde del procedimiento. Otro tipo de procedimiento, que fue sugerido en la Memoria descriptiva de la Patente Británica N^o 747659, implicaba disolver trióxido de azufre en ácido benceno-sulfónico con el fin de sulfonar benceno. Se ha comprobado que, a menos que se tomen precauciones especiales, este procedimiento no produce normalmente un buen rendimiento.

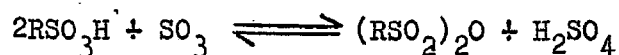
Según la presente invención, se proporciona un procedimiento para sulfonar hidrocarburos, en particular hidrocarburos volátiles tales como los hidrocarburos de alcohol-arilo de cadena corta, que comprende hacer reaccionar el hidrocarburo con una mezcla sulfonante previamente formada, que contiene ácido sulfúrico u oleum y un anhídrido de ácido aril-sulfónico, juntamente con un promotor de anhídrido tal como se define posteriormente, o un precursor de esta mezcla.

La mezcla sulfonante para uso en la presente invención se prepara normalmente por absorción de trióxido de azufre gaseoso en un ácido aril-sulfónico líquido. Normalmente, el trióxido de azufre gaseoso se obtiene a partir de una corriente gaseosa en la que está diluido con un gas inerte, tal como nitrógeno, o aire seco. Se cree que, al ser disuelto en el ácido areno-sulfúrico, el trióxido de azufre participa

400582



en una reacción en equilibrio, como sigue:



5 en la que al menos una proporción sustancial de la mezcla está en forma del anhídrido y ácido sulfúrico. El objeto del "promotor de anhídrido" es desplazar este equilibrio para favorecer la producción de anhídrido. El uso de la expresión "un precursor de la misma", cuando se refiere a una mezcla de ácido sulfúrico u oleum
10 y un anhídrido aril-sulfúrico, ha de tomarse en el sentido de una mezcla que contiene trióxido de azufre y un ácido areno-sulfúrico.

Los promotores de anhídrido que están
15 presentes en el procedimiento de la invención incluyen ácidos carboxílicos de cadena corta que tienen de 1 a 6 átomos de carbono, cetonas que tienen hasta 6 átomos de carbono, tales como la acetona y la metiletilcetona, éteres que tienen hasta 6 átomos de carbono en cada
20 grupo de alcohol, tal como el éter dietílico, éteres cíclicos tales como el dioxeno, ésteres de ácidos carboxílicos de cadena corta, tales como los ésteres de los ácidos acético y propiónico con alcoholes que tienen hasta 6 átomos de carbono, tales como el acetato
25 y propionato de metilo y etilo, y ésteres de ácido fósfórico y ácido fosforoso, tales como los fosfatos de trietilo y tributilo y el fosfito de trietilo, aminas primarias, secundarias y terciarias, tales como la mono-isopropilamina, ciclohexilamina, dietilamina, trietilamina, dietilentriamina, y sales de estas aminas,
30



tales como las sales de ácido fosfórico o sales de ácidos aromático-sulfónicos y alcoholol aminas, tales como la monoetanolamina. Otros compuestos que pueden emplearse incluyen, por ejemplo, alcohololamidas, tal como la etanolamida láurica; amidas tales como la formamida, urea y dimetil formamida, compuestos de amonio tales como el sulfato de amonio, fosfato diamónico, y toluensulfato de amonio, aminas aromáticas tales como la anilina, y compuestos heterocíclicos análogos al naftaleno que contienen nitrógeno, tales como la quinoleína y la isoquinoleína.

El agente promotor de anhídrido está presente en la mezcla de reacción en una proporción de 0,5 a 6%, y preferiblemente 1 a 4% del peso de la mezcla de sulfonación.

El ácido areno-sulfónico o el anhídrido sulfónico que ha de usarse en el procedimiento de la invención es, en muchos casos, el mismo que el producto deseado cuando el procedimiento se emplea para la sulfonación de hidrocarburos de aralcoholo, como ocurre frecuentemente. Son ácidos sulfónicos o anhídridos sulfónicos particularmente preferidos los de tolueno y xileno, aunque pueden emplearse, si se desea, los compuestos de arilo tales como los bencenos sustituidos que tienen cadenas laterales de 2 a 4 átomos de carbono, o naftalenos sustituidos que tienen cadenas laterales de 1 a 4 átomos de carbono, u otros compuestos de arilo.

Los hidrocarburos que son particularmente adecuados para la sulfonación por el procedimiento

400582

- 8 ABR



de la invención son los compuestos de alcarilo de ca-
dena de alcoholo corta, es decir, compuestos de alco-
hil-arilo, en los que el grupo de alcoholo contiene de
1 a 4 átomos de carbono, tales como el tolueno, xile-
5 no, metilnaftaleno, etilbenceno e isopropil-benceno.
No obstante, si se desea, por el procedimiento de la
invención pueden sulfonarse otros hidrocarburos, tales
como los compuestos de alcoholarilo de cadena larga,
o los hidrocarburos alifáticos tales como ácidos gra-
10 sos, los alcoholes o las olefinas.

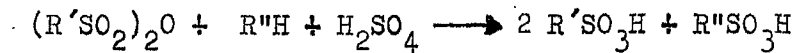
En una manera preferida de efectuar el
procedimiento de la invención, el procedimiento se efec-
túa en dos etapas. En la primera etapa, el trióxido
de azufre diluido con aire o un gas inerte secos es
15 introducido y mezclado íntimamente con ácido areno-sul-
fónico y el promotor de anhídrido. El trióxido de azu-
fre es absorbido eficientemente por el ácido sulfónico,
y el gas diluyente, sustancialmente exento de trióxido
de azufre, es expulsado a la atmósfera desde el reci-
20 piente de reacción. El trióxido de azufre absorbido
por el ácido sulfónico o una proporción sustancial del
mismo, reacciona con él produciendo una mezcla de an-
hídrido de ácido sulfónico y ácido sulfúrico.

La mezcla de ácido sulfúrico u oleum y
25 anhídrido sulfónico así producida forma, una vez sepa-
rada de la corriente de gas diluyente, la mezcla de
sulfonación usada en el procedimiento de la invención.
La mezcla es a su vez mezclada íntimamente, en una se-
gunda etapa de reacción, con el compuesto inorgánico
30 que ha de ser sulfatado o sulfonado, y reacciona con

400582



él según la ecuación siguiente:



5 donde R''H es el material que ha de sulfonarse, y
(R'SO₂)₂O es un anhídrido de ácido areno-sulfónico.

El tiempo requerido para que la reacción
transcurra hasta ser completa a una temperatura de 50°C
es en general del orden de pocos minutos, usualmente
10 2-10 minutos. Es importante que la reacción con el hi-
drocarburo se lleve a cabo inmediatamente o dentro de
un pequeño período de tiempo después de completada la
absorción del trióxido de azufre por el ácido sulfóni-
co, para evitar la formación de cantidades importantes de
15 ácidos disulfónicos. Si R' y R'' son iguales, parte
del producto de la segunda etapa de reacción, o todo
él, puede recircularse a la primera etapa de reacción,
y hacerse reaccionar en ella con una cantidad adicional
de trióxido de azufre, para producir otra nueva canti-
20 dad de anhídrido sulfónico y ácido sulfúrico. Preferi-
blemente, la reacción se efectúa en tres etapas separa-
das y consecutivas. En la primera etapa u operación,
se mezcla íntimamente trióxido de azufre gaseoso, di-
luído con aire o gas inerte secos, con ácido areno-sul-
25 fónico anhídrido, para formar una mezcla de anhídrido are-
no-sulfónico y ácido sulfúrico u oleum. La concentra-
ción de SO₃ en la corriente de gas diluyente es preferi-
blemente de 2 - 20 por ciento en volumen, y más prefe-
riblemente de 5 - 10 por ciento en volumen. La tempe-
30 ratura de reacción es preferiblemente de 30-80°C, y

400582



más preferiblemente 40-60°C. Las temperaturas más altas conducen a una proporción elevada de productos disulfonados. El tiempo de residencia en esta primera etapa de reacción ha de ser, preferiblemente, tan corto como sea posible, por ejemplo de pocos segundos a aproximadamente 40 minutos; de lo contrario puede tener lugar una proporción excesiva de disulfonación. La proporción de trióxido de azufre hecho reaccionar con el ácido areno-sulfónico en la primera etapa puede variar desde aproximadamente 10% a aproximadamente 100% de la cantidad estequiométrica necesaria para convertir el ácido areno-sulfónico en su anhídrido. No obstante, para limitar la formación de ácidos disulfónicos, generalmente se prefiere emplear desde aproximadamente 20% a aproximadamente 50% de esta cantidad estequiométrica de trióxido de azufre.

El producto que contiene anhídridos sulfónicos y ácido sulfúrico, o una mezcla de los mismos con ácido areno-sulfónico, es separado después de la corriente de gas diluyente.

En la segunda etapa, el producto de la primera etapa, es decir los anhídridos sulfónicos y el ácido sulfúrico u oleum, o su mezcla con ácido areno-sulfónico, es mezclado íntimamente con la sustancia orgánica que ha de sulfatarse o sulfonarse. Preferiblemente, esta sustancia orgánica es un hidrocarburo aromático, y más preferiblemente, es el hidrocarburo originario empleado en la fabricación del ácido areno-sulfónico del que se obtiene el anhídrido areno-sulfónico. La proporción de la sustancia orgánica sulfatable

400582



o sulfonable añadida durante esta segunda etapa es usualmente la proporción estequiométrica necesaria para reaccionar con el ácido sulfúrico y cualquier cantidad de trióxido de azufre que pueda haber presente en el producto de la primera etapa. No obstante, si se desean hacer reaccionar cantidades mayores o menores de la sustancia orgánica. Durante esta segunda etapa, la temperatura es mantenida normalmente en el intervalo de 20 a 100°C, y el tiempo de reacción es normalmente desde aproximadamente 2 minutos a aproximadamente 1 hora. En el caso de ácidos areno-sulfónicos, cuando se desean contenidos particularmente bajos de ácido sulfúrico libre, puede ser ventajoso continuar la reacción durante un período de tiempo adicional, por ejemplo de 1 a 4 horas.

En una tercera etapa, que es opcional, una parte del producto de la segunda etapa puede ser recirculado y empleado en la primera operación en una reacción adicional. En el caso en que el material que ha de ser sulfonado sea el hidrocarburo originario del que se obtiene el ácido areno-sulfónico empleado en la primera etapa, esta etapa de recirculación puede permitir una mayor eficacia para un procedimiento continuo.

El procedimiento de la invención puede efectuarse bien de manera continua o discontinua. En operación discontinua, se añade trióxido de azufre gaseoso, diluido con aire o gas inerte seco, a una carga de ácido areno-sulfónico contenida en un recipiente equipado con medios eficaces de agitación, enfriamiento y calentamiento. El trióxido de azufre es absorbido

400582



5 en el ácido areno-sulfónico y el gas diluyente es expul-
sado a la atmósfera. Cuando ha sido absorbida por el
ácido sulfónico la proporción deseada de trióxido de
azufre, se interrumpe la adición y se corta el suminis-
tro de gas diluyente. A la mezcla de anhídrido sulfó-
nico y ácido sulfúrico u oleum contenida en el recipien-
te de reacción, o a la mezcla del mismo con ácido areno-
sulfónico, se añade después la sustancia que ha de ser
sulfatada o sulfonada, y la mezcla es agitada después
10 a la temperatura deseada, hasta que la reacción es com-
pleta.

15 Para poner en práctica el procedimiento
de manera continua, se emplean dos reactores en serie,
y entre ellos se interponen unos medios de separar la
corriente de gas diluyente del producto de la primera
etapa de reacción. Puede emplearse un reactor en el
que puede absorberse trióxido de azufre de la corrien-
te de gas diluyente en la corriente de ácido areno-sul-
fónico, y en el que la temperatura de la mezcla de re-
acción puede controlarse dentro de los límites desea-
dos. En funcionamiento, se suministra una corriente
20 continua de ácido areno-sulfónico a un caudal constante
a la entrada del primer reactor. Se suministra una co-
rriente de vapor de trióxido de azufre, diluído con aire
o gas inerte secos, a caudal constante, a la abertura
o aberturas de entrada de inyección de gas del reactor.
25 Los caudales del ácido areno-sulfónico y trióxido de
azufre son controlados de tal manera que es absorbida
la cantidad deseada de trióxido de azufre en el ácido
30 sulfónico a medida que pasa a través del reactor. El

400582



producto líquido que sale del primer reactor es separado de la corriente de gas diluyente en un ciclón, una centrífuga u otro dispositivo adecuado, y después es llevado al segundo reactor, juntamente con una corriente dosificada de material orgánico que ha de ser sulfatado o sulfonado. El tiempo de residencia en este segundo reactor ha de ser suficiente para permitir una reacción sustancialmente completa del ácido sulfúrico y el trióxido de azufre que contiene con el material orgánico. Usualmente, para este fin es adecuado un tiempo de residencia de 2-10 minutos. El producto de esta segunda etapa de reacción puede ser sometido a un posterior tratamiento, tal como la dilución con agua hasta una concentración deseada, o neutralización con una base, o, si se requiere un ácido sulfónico anhidro, puede venderse como tal. Alternativamente, y particularmente cuando el material orgánico sulfonado en la segunda etapa es el hidrocarburo originario del ácido sulfónico que se hizo reaccionar con trióxido de azufre en la primera etapa, sólo una parte del producto puede ser separada de la segunda etapa de reacción, y el resto es recirculado a la primera etapa. La proporción entre la cantidad de producto recirculado desde la segunda etapa a la primera y la cantidad separada de la segunda etapa como producto acabado, depende en parte de las proporciones molares de trióxido de azufre y ácido areno-sulfónico en la primera etapa de reacción. Por ejemplo, si en la primera etapa se hace reaccionar un 50 por ciento en moles de trióxido de azufre, se requiere entonces una proporción o relación de recircu-

30
2.4.72

400582



lación de al menos 2:1. Si por el contrario, sólo se hace reaccionar en la primera etapa un 25 por ciento en moles de trióxido de azufre, es necesaria una relación de recirculación de al menos 4:1.

5 Los alcoholbenceno-sulfonatos de cadena larga que pueden formarse por medio del procedimiento son componentes importantes de los detergentes formulados, por ejemplo detergentes líquidos para aplicaciones de lavaplatos y detergentes en polvo para aplicaciones de lavado de ropas. En general, estos detergentes formulados contienen también proporciones importantes de alcoholbenceno-sulfonatos de cadena corta, que son los productos para los que el procedimiento de la presente invención se hace adecuado para dar ciertas propiedades deseadas. Por ejemplo, las sales de sodio, 10 potasio o magnesio del ácido xileno-sulfónico son incorporadas frecuentemente en formulaciones detergentes líquidas para reducir el punto de enturbiamiento a un nivel aceptable, y para controlar la viscosidad. De 15 modo similar, frecuentemente se incorporan sales de ácido toluensulfónico en detergentes en polvo, para asegurar que permanecen en estado de fácil fluidez y no se aglomeran.

20 La invención será ilustrada a continuación ppr medio de los ejemplos siguientes:

Ejemplo 1.

25 La preparación de un reactivo sulfonante, que comprende una disolución de anhídrido toluensulfónico, ácido sulfúrico y trióxido de azufre en ácido toluensulfónico, se efectuó como sigue:

30
2.4.72

400582

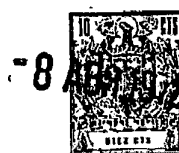


Un matraz de reacción provisto de un agitador, termómetro y tubo de inyección de gas, fue cargado con ácido toluensulfónico que contenía 2% en peso de acetona. El ácido sulfónico fué agitado vigorosamente, y en el matraz se introdujo una corriente de vapor de trióxido de azufre diluído con aire seco a una concentración de 5 por ciento en volumen, durante un período de 1 hora, manteniendo mientras tanto la temperatura a 44°C. La absorción del trióxido de azufre en el ácido sulfónico fué sustancialmente completa, y la corriente de gas diluyente, que después fué expulsada a la atmósfera, contenía sólo trazas. Se tomaron muestras de la mezcla de reacción a intervalos durante la adición del trióxido de azufre. El análisis de las mismas se muestra en la tabla siguiente.

Tiempo (minutos)	Moles de SO por mol de ácido toluen sulfónico	Composición de la mezcla de reacción		
		% de anhídrido sulfónico	% de ácido sulfúrico (x)	% de sulfona
0	0	0	1,48	1,07
10	0,062	4,38	5,9	1,12
20	0,14	11,0	7,03	1,02
60	0,55	21,4	18,4	0,04

(x) Esta cifra incluye cualquier cantidad de trióxido de azufre libre que pueda haber presente.

400582



Ejemplo 2

El matraz de reacción fue cargado con ácido toluensulfónico que tenía la composición siguiente: ácido sulfónico 95,8%; ácido sulfúrico 1,07%; sulfona 0,97%; acetona 2%.

5 Una corriente de gas que contenía 5 por ciento en volumen de vapor de trióxido de azufre se hizo pasar después a través del ácido sulfónico con agitación vigorosa, manteniendo al mismo tiempo la temperatura a 50°C. El gas de escape, que era expulsado continuamente a la atmósfera, estaba virtualmente exento de trióxido de azufre. Cuando se hubieron absorbidos 10 25 moles por ciento de SO_3 por el ácido sulfónico, se detuvo la adición de trióxido de azufre, y se interrumpió el suministro de gas diluyente. Se analizó una 15 muestra de la mezcla de reacción, y a la masa que quedaba en el matraz de reacción se añadió la cantidad estequiométrica de tolueno requerida para reaccionar con la cantidad de trióxido de azufre que había sido 20 absorbido. La mezcla fué agitada y mantenida a 50°C durante un período de 30 minutos, durante cuyo tiempo se extrajeron muestras a intervalos, se enfriaron con agua y se analizaron para determinar la composición del producto y la velocidad de reacción. Los resulta- 25 dos obtenidos, calculados con respecto a material exento de agua y exento de tolueno se dan en la tabla siguiente:

400582



5

Tiempo (minutos)	Composición de la mezcla de reacción				
	% de ácido toluensulfónico	% de anhídrido toluensulfónico	% de H_2SO_4	% de sulfona	
0	70,03	18,2	10,8	0,97	
2	94,9	-	3,68	1,42	
5	94,64	-	3,56	1,61	
10	12	94,85	+	3,36	1,69
20	95,21	-	3,35	1,48	
30	95,2	-	3,29	1,50	

15

Ejemplo 3

20

25

Se repitió el experimento descrito en el ejemplo 2, con la excepción de que, una vez completada la edición de 25 moles por ciento de SO_3 e interrumpido el suministro de gas diluyente, la cantidad de tolueno añadido era equivalente al 110% de la cantidad estequiométrica requerida para reaccionar con el trióxido de zufre. Después de la adición del tolueno, la mezcla de reacción fué agitada a 50°C durante 2 horas, y se tomaron muestras a intervalos, se enfriaron con agua y se analizaron para determinar el progreso de la reacción. El análisis de estas muestras, con respecto a material exento de agua y exento de tolueno, se da en la tabla siguiente:

2.4.72

400582



Tiempo (minutos)	Composición de la mezcla de reacción		
	% de ácido to- luensulfónico	% de ácido sulfúrico	% de sul- fona
5	90,2	8,75	1,05
5	94,64	2,46	2,9
15	94,83	2,28	2,94
30	94,74	2,10	2,94
60	95,22	1,84	2,94
90	95,29	1,83	2,88
120	95,43	1,69	2,88

15

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, con fecha 11 de Marzo de 1.971 bajo el número 6592/71, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

REIVINDICACIONES

25

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:

30

2.4.72



5 1.- Un procedimiento para sulfonar hidrocarburos, que comprende hacer reaccionar el hidrocarburo con una mezcla sulfonante previamente formada que contiene ácido sulfúrico u oleum, un anhídrido aril-

10 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el promotor de anhídrido está presente en una proporción de 1 a 4% en peso de la mezcla de sulfonación.

3.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el hidrocarburo que tiene que ser sulfonado es un hidrocarburo de alcoholarilo de cadena de alcoholo corta.

15 4.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el anhídrido aril-sulfónico es el anhídrido sulfónico de un hidrocarburo de alcoholarilo de cadena de alcoholo corta.

20 5.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la mezcla sulfonante es preparada añadiendo trióxido de azufre gaseoso a un ácido alcoholaril-sulfónico.

25 6.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente promotor de anhídrido es un ácido carboxílico que contiene de 1 a 6 átomos de carbono, o un éster del mismo.

30 7.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el agente promotor de anhídrido es una cetona que tiene hasta 6

400582-8



átomos de carbono.

8.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el promotor de anhídrido es un éter.

5 9.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el promotor de anhídrido es un éster de ácido fosfórico ó fosforoso.

10 10.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el promotor de anhídrido es una amina primaria, secundaria o terciaria, una amina aromática o un análogo heterocíclico de naftalina que contiene nitrógeno, o es una sal de esta amina.

15 11.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el promotor de anhídrido es una alcohololamina.

12.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el promotor de anhídrido es una amida o alcohololamida.

20 13.- Un procedimiento según la reivindicación 3 ó cualquiera de las reivindicaciones 4 a 12 cuando dependen de la reivindicación 3, en el que al menos una parte del producto final es recirculado para su contacto con trióxido de azufre, con el fin de preparar la mezcla sulfonante.

25

400582



14.- Un procedimiento para sulfonar hidrocarburos.

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

La presente Memoria consta de diecinueve hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

- 8 ABR. 1972

P.A.

Alberto de Eizaburu
Por Poder

2.4.72

JGM.

- 19 -