

403120

PATENTE DE INVENCION

RH 3753.

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



Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES A BASE
DE POLIESTERES DE BUENA AFINIDAD TINTORIAL.

Solicitante RHONE-POULENC-TEXTILE, entidad francesa, residente
en 21, rue Jean-Goujon, 75-Paris 8ème, Francia.

Int. Cl.²: C08L // D01F

La presente invención se refiere a nuevas composiciones a base de poliésteres que presentan una buena afinidad tintorial para los colorantes ácidos. La invención se refiere igualmente a un procedimiento para la obtención de estas composiciones.

5.



Los poliésteres derivados de ácidos aromáticos, en particular de ácido tereftálico y de dioles alifáticos, ciclánicos o cicloalifáticos, han adquirido un gran interés comercial para numerosos usos, en razón de su elevada tenacidad, de su flexibilidad, de su resistencia al arrugado etc...

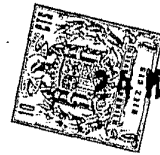
5. Sin embargo, los hilos y fibras obtenidos a partir de estos poliésteres son difíciles de teñir dada la ausencia de lugares reactivos sobre las cadenas macromoleculares.

10. Un tipo de colorantes particularmente interesantes tanto por su solidez luminosa elevada como por su precio de costo pequeño es el de los colorantes ácidos. Desgraciadamente, contrariamente a las poliamidas por ejemplo, los poliésteres no presentan ninguna afinidad para este tipo de colorantes.

15. Se ha propuesto por la USP 2 891 929 introducir agrupamientos aminados en el poliéster por reemplazamiento de una parte del diácido por un diácido aminado durante la condensación del diácido con el diol. Pero los polímeros así obtenidos tienen una marcada tendencia a amarillear durante tratamientos térmicos a los cuales se someten en el curso de su elaboración o de su transformación.

20. Igualmente se ha propuesto mezclar con los reactivos, durante el intercambio de las materias primas o de la policondensación que conduce a la formación de poliésteres, una mezcla de un metal alcalinotérreo y de un halogenuro de amonio cuaternario. Los poliésteres así obtenidos tienen una buena transparencia y una buena re-

25. 30.



sistencia térmica, pero no presentan afinidad tintorial particular.

Ahora se han encontrado nuevas composiciones a base de poliésteres procedentes de al menos un diácido aromático y de dioles alifáticos, ciclánicos o ciclo-

5. alifáticos en C_2 a C_{10} , composiciones que contienen de 0,1 a 10 % con relación a la suma de los motivos de recurrencia del o de los polímero(s) de motivos procedentes de un producto de fórmula: $N^{\oplus}(R)_4$, $1/n X^n \ominus (I)$
10. en la que:

- los radicales R, que pueden ser idénticos dos a dos, representan radicales alifáticos, ciclánicos, cicloalifáticos o aromáticos que comprenden al menos un agrupamiento susceptible de formar enlaces ésteres por el conjunto de los radicales R, pudiendo formar al menos dos de estos radicales entre sí un ciclo saturado o no que puede contener otros átomos de nitrógeno eventualmente cuaternizados,

- 15.
- $X^n \ominus$ representa un anión estable de valencia n de un ácido orgánico o de un oxácido mineral,
- 20.

- n es un número entero superior o igual a 1.

La invención se refiere igualmente a un procedimiento para la obtención de dichas composiciones por policondensación de al menos un diácido aromático y de dioles alifáticos, ciclánicos o cicloalifáticos

25. en C_2 a C_{10} en presencia de 0,1 a 10 % en moles con relación a las moles de reactivo ácido de un producto de fórmula I. Si se desea, se puede añadir a la mezcla reaccional una pequeña cantidad de un diácido alifático

30. y/o de un polietilenglicol para modificar ligeramente

403 120

- 4 -



las propiedades del producto obtenido.

El producto I puede ser añadido durante el intercambio entre el producto que da lugar al diácido aromático y el o los dioles utilizados. Igualmente puede

5. añadirse durante la condensación de un diácido con este o estos dioles. Igualmente se puede, si se desea, condensar este producto con un diácido que puede ser alifático o aromático para dar lugar a un polímero que puede añadirse en cualquier momento durante el intercambio o la condensación de los productos anteriores, o mezclarse simplemente con el poliéster del cual se quiere mejorar la afinidad tintorial.

Para la preparación de este polímero, se puede utilizar cualquier diácido deseado de condensación en

15. carbono que puede ir hasta 12 e incluso más.

Como producto de fórmula I se pueden citar, por ejemplo, sulfatos, sulfonatos, fosfonatos o nitratos de amonio cuaternario que posean al menos un agrupamiento susceptible de formar enlaces ésteres dispuestos en

20. uno o varios de los radicales enlazados a un átomo de nitrógeno. De este modo se puede utilizar el p-tolueno sulfonato de dimetil di(β -hidroxietil)amonio, el p-tolueno sulfonato de metiletil di(β -hidroxietil)amonio,

el di p-tolueno sulfonato de N,N'-dimetil, N,N'-di(β -hidroxietil)piperazinio, el p-tolueno sulfonato de trimetil

25. (hidroxi-2 carbometoxi-5) bencil amonio, de dibencilmetil

-di-(β -hidroxietil)-amonio, de dibencil di(β -hidroxietil)amonio, de bencil-tri(β -hidroxietil)amonio, de metil

bencil di(γ -carboxipropil)amonio, de dimetil di(γ -carboxipropil)amonio, de dibencil di(γ -carboxipropil)amo-

- 30.



403 120



- 5 -

nio etc...

Las nuevas composiciones obtenidas presentan una buena afinidad tintorial para los colorantes ácidos, simples y metalíferos. Esta afinidad tintorial es particularmente interesante cuando los polímeros deben utilizarse para la fabricación de hilos y fibras.

Generalmente se prefiere utilizar composiciones que contengan del 1 al 3% de motivos procedentes del producto de fórmula I con relación al número total de motivos de recurrencia de la composición, a la vez por razones de interés técnico, práctico y económico.

Los artículos teñidos así obtenidos tienen una solidez luminosa particularmente buena junto a excelentes solidez al lavado, al desengrasado y a la sublimación, estando entonces químicamente enlazado el colorante a la fibra.

Además, es posible entonces teñir, en un solo baño, tejidos en mezclas poliésteres-lana, lo que representa una ventaja económica cierta.

Además es posible realizar artículos a partir de hilos teñibles con colorantes básicos (poliésteres modificados por lugares - SO_3Na por ejemplo) y de hilos teñibles con colorantes ácidos según la invención. Por teñido de artículos cruzados así obtenidos, con colorantes básicos y ácidos, se pueden realizar efectos diversos en oposiciones a tintes, cada tipo de hilo estando totalmente reservado frente a los colorantes para el otro tipo.

El procedimiento, según la presente invención es particularmente interesante cuando se trata de modi-

403 120



- 6 -

ficar poliésteres procedentes de dioles en C_4 y más, aunque se obtienen resultados ya interesantes con poliésteres procedentes, procedentes de dioles en C_2 . Es particularmente sorprendente observar que productos que comprenden una anión y un catión amonio cuaternario puedan conferir a los polímeros derivados de los mismos una afinidad tintorial para los colorantes ácidos.

5.

Los ejemplos siguientes, en los que, salvo in-

dicación en contra las partes y porcentajes están indicados en peso, están dados a título indicativo y no limitativo para ilustrar la invención.

10.

En estos ejemplos, los colorantes están determinados por su referencia CI procedente de Colour Index, edición 1956 y sus suplementos, y el índice de viscosidad IV está determinado a partir de la viscosidad en solución medida a $25^{\circ}C$ sobre una solución al 1 % en peso por volumen, de polímero en ortoclorofenol, por la fórmula:

15.

$$IV = \frac{\text{Viscosidad específica}}{\text{Concentración}} \times 1000$$

20.

en la que la concentración se expresa en g/l.

EJEMPLO 1

Se prepara para-tolueno sulfonato de dimetil di(β -hidroxietil)amonio (A) a partir de metil dietanolamina adicionada lentamente y bajo agitación a para-tolueno sulfonato de metilo. El producto A se lava y se seca bajo ligera disminución de la presión.

25.

Se adiciona lentamente bajo agitación al producto A cloruro de sebacilo en cantidades estequiométricas, se calienta para llevar la temperatura a $150^{\circ}C$

30.



al mismo tiempo que se disminuye la presión a 1 torr, a continuación se mantiene esta presión y esta temperatura durante 3 horas. Se obtiene entonces un polímero B cauchutoso, amarillo pálido.

5. En un reactor de acero inoxidable, se cargan simultáneamente:

- tereftalato de dimetilo	3.880 partes
- etilenglicol	3.100 partes
- acetato de manganeso	1,9 partes
10. - óxido de antimonio trivalente	1,6 partes

Se calienta y se destila el metanol formado por la reacción y a continuación el exceso de glicol.

15. Cuando la temperatura alcanza 225°C, se añaden 0,63 partes de ácido fosforoso y, a 230°C, 96 partes de una suspensión glicólica de óxido de titanio al 20 %. Cuando la masa alcanza una temperatura de 240°C, se disminuye progresivamente la presión hasta 0,5 torr en 40 minutos, mientras que la temperatura se lleva a 287°C.

20. Tras 45 minutos de policondensación, se elimina el vacío con nitrógeno, se añaden 190 partes de polímero B y se estabiliza el vacío durante 15 minutos bajo agitación.

25. Se obtiene un polímero ligeramente amarillento que se cuele a continuación y se granula. Este polímero posee un índice de viscosidad de 58 y un punto de reblandecimiento de 258,9°C.

30. Tras 3 horas de secado a 160°C, los granulados se funden y se extruyen a través de una hilera que presenta 23 orificios de 0,34 mm de diámetro y los filamentos obtenidos se enrollan a 75 m/mn se estiran a con-

403120



- 8 -

tinuación sobre dedo y placa en las condiciones siguientes:

- temperatura del dedo 75°C
- temperatura de la placa 100°C
- 5. - grado de estirado 4,8 X
- velocidad de estirado 100 m/mn.

El hilo obtenido presenta un título de 74 dtex/23 filamentos, una resistencia en seco de 23,3 g/tex y un alargamiento en seco del 17%.

10. Una madejilla de 20 g de este hilo se sumerge en un baño de composición siguiente:

- CI acid red 174 0,4 g
- fosfato diamónico 1 g
- 15. - condensado de estearil y oleil-aminas sobre óxido de etileno 0,5 g
- agua QS para 1.000 ml
- ácido acético QS para pH 3-4
- triclorobenceno 10 g

20. Tras 45 minutos de ebullición en este baño, el hilo se lava a 60°C, en una solución acuosa que contiene 1,5% de un sulfato de alquilo, se enjuaga y se escurre. Está fuertemente coloreada de rojo. Esta coloración no desaparece después de una extracción durante 20 minutos con agua y con cloruro de metileno.

25. A título de testigo, un hilo de politereftalato de etilenglicol preparado en condiciones idénticas pero sin adición de polímero B durante la policondensación, no toma más que una coloración rosa muy clara que desaparece por lavado a 60°C en las mismas condiciones
30. que anteriormente.

EJEMPLO 2

En un reactor de acero inoxidable se cargan simultaneamente:

- | | | |
|----|--|--------------|
| 5. | - tereftalato de dimetilo | 3.880 partes |
| | - butanodiol-1,4 | 2.250 partes |
| | - polititanato de trietanol
amina estequiométrica | 0,9 partes |

10. Se calienta y destila la totalidad del metanol formado, a continuación se añaden 88 partes de suspensión butanodiolica de óxido de titanio al 20 % mientras que la temperatura es de 245°C. Se disminuye la presión a 1 torr en 40 minutos, mientras que la masa se lleva a 255°C.

15. Tras 45 minutos de policondensación, se añaden 122 partes del producto A descrito en el ejemplo 1 y se prosigue la policondensación durante 15 minutos.

20. El polímero se cuele, se refrigera y se granula. Este es muy blanco y presenta un índice de viscosidad de 96, una viscosidad fundida a 260°C y 1.400 poises y una temperatura de reblandecimiento de 221,3°C.

Tras secado durante 2 horas a 140°C, los granulados se funden y se extruyen por medio de una extrusora a través de una hilera de 33 orificios de 0,50 mm de diámetro (velocidad de enrollado: 1300 m/mn).

25. Los filamentos se estiran sobre dedo y placa en las condiciones siguientes:

- | | | |
|-----|---------------------------|-----------|
| 30. | - temperatura del dedo | 85°C |
| | - temperatura de la placa | 165°C |
| | - grado de estirado | 2,2 X |
| | - velocidad de estirado | 650 m/mn. |

El hilo obtenido presenta un título de 167 dtex/



33 filamentos, una resistencia en seco de 42,1 g/tex y un alargamiento en seco del 16 %.

Una madejita de 20 g de este hilo se coloca en un baño de la composición siguiente:

- | | | |
|-----|--|------------------|
| 5. | - CI acid blue 40 | 0,4 g |
| | - fosfato diamónico | 1 g |
| | - condensado de estearil- y oleilaminas sobre óxido de etileno | 0,5 g |
| | - agua | QS para 1.000 ml |
| 10. | - ácido acético | QS para pH 3-4 |

Tras 45 minutos de ebullición en este baño, los filamentos se lavan a 60°C, en una solución acuosa que contiene 1,5 % de un sulfato de alquilo, se enjuagan, y se escurren. La madejita está coloreada de azul, tinte que no desaparece tras extracción durante 20 minutos con agua y con cloruro de metileno.

15. Un testigo de politereftalato de tetrametilenglicol preparado de forma idéntica pero sin producto A, toma una coloración azul clara que desaparece totalmente por lavado a 60°C en las mismas condiciones que anteriormente.

EJEMPLO 3

20. Se prepara para-tolueno sulfonato de metil-etil di (β -hidroxietil)amonio (C) por adición lenta de etil-dietanolamina a para-tolueno sulfonato de metilo en cantidad equimolecular y se calienta 2 horas a 150°C.

25. En un reactor bajo presión de 20 torrs, se adicionan lentamente 1.595 partes de cloruro de adipilo a 2.780 partes del producto C. La temperatura se eleva rápidamente a 80°C y se calienta 3 horas a 150°C bajo 1,5 torr.

30.



Se obtiene un polímero D muy viscoso, ligeramente amarillo.

5. Se mezcla este polímero a razón del 4 % con politereftalato de etilenglicol de viscosidad fundida a 285°C de 2.800 poises, y se extruye la mezola a través de una hilera que presenta 252 orificios de 0,23 mm de diámetro por medio de una extrusora de doble tornillo.

10. Los filamentos así obtenidos se estiran a 4,1 X en un baño acuoso que contiene 3 % de un engrasador a base de aceite mineral a 67°C, a la velocidad de 100 m/mn. Poseen entonces un título de 3,3 dtex, una tenacidad en seco de 25,2 g/tex y un alargamiento en seco del 34,1 %.

20 g de borra así obtenida se colocan en un baño constituido por:

- | | | |
|-----|--|------------------|
| 15. | - CI acid green 88 | 0,4 g |
| | - fosfato diamónico | 1 g |
| | - condensado de estearil- y oleilaminas sobre óxido de etileno | 0,5 g |
| | - agua | QS para 1.000 ml |
| 20. | - ácido acético | QS para pH 5 |
| | - triclorobenceno | 10 g |

Tras 30 minutos de ebullición, el baño se agota. Tras lavado a 60°C en una solución acuosa que contiene 1,5 % de un sulfato de alquilo, se enjuaga y se escurre, la borra se colorea de verde, coloración que 25. resiste a la extracción con agua y con cloruro de metileno.

30. Un testigo preparado de la misma forma que anteriormente pero sin adición de polímero D y sumergido en el mismo baño de tintura no toma más que una ligera coloración amarillo-verdosa que desaparece por lavado a



MAYO 1972

60°C.

EJEMPLO 4

- En un reactor se cargan simultaneamente 200 partes de N,N'-bis (β -hidroxietil) piperazina y 420 partes de para-tolueno sulfonato de metilo. Se lleva la mezcla 2 horas a 140°C. El producto obtenido se recristaliza en metanol y se seca bajo vacío. Este es di-para-tolueno sulfonato de N,N'-dimetil N,N'-di (β -hidroxietil) piperacinio (E).
5. En un reactor de acero inoxidable, se cargan simultaneamente, bajo agitación:
- | | |
|---|-------------|
| - tereftalato de dimetilo | 388 partes |
| - butanodiol-1,4 | 225 partes |
| - polititanato de trietanol amina estequiométrica | 0,09 partes |
10. El intercambio de los alcoholes comienza hacia 155°C. Al cabo de 2 horas 30 minutos, la totalidad del metanol producido ha destilado y la temperatura de la masa alcanza 245°C.
15. Se disminuye entonces la presión progresivamente hasta 1 torr en 40 minutos mientras que la masa se lleva a 225°C. Al cabo de 45 minutos de policondensación, se elimina el vacío por nitrógeno y se añaden 11 partes de producto E prosiguiendo la policondensación durante 10 minutos.
20. Se obtiene un polímero blanco F que se cuele en agua y a continuación se muele en granos en dimensiones comprendidas entre 0,2 y 0,5 mm 2 g de este polvo se colocan en un baño constituido por:
- | | |
|---------------------|--------|
| - CI acid red 228 | 0,04 g |
| - fosfato diamónico | 0,1 g |
- 25.
- 30.

000075

403120

- 13 -



- condensado de estearil- y oleilaminas sobre óxido de etileno 0,05 g
- agua QS para 100 ml
- ácido acético QS para pH 5

5. Tras 30 minutos de ebullición a presión atmosférica, el baño está prácticamente agotado y el polvo ha tomado un tinte rojo-violáceo que persiste tras lavado a 60°C en una solución acuosa que contiene 1,5% de un sulfato de alquilo y a la extracción con agua y con cloruro de metileno.
- 10.

A título de testigo, un politereftalato de tetrametilenglicol preparado y teñido en condiciones idénticas sin adición del producto E no toma más que una coloración rosacea que desaparece casi totalmente por lavado y enteramente a la extracción.

15.

EJEMPLO 5

En un reactor agitado provisto de un borboteo de ácido clorhídrico gaseoso, se cargan bajo agitación simultáneamente:

- 20. - parahidroxibenzoato de metilo 456 g
- trioximetileno 112,5 g
- cloruro de zinc 75 g
- cloroformo 1.800 g

Se disuelve todo hacia 40-45°C aproximadamente.

25. Se hace entonces borbotear ácido clorhídrico durante 3 horas a esta temperatura.

Tras lavado, se obtiene hidroxil-clorometil-2 carbometoxi-4 benceno, que se lleva a ebullición en benceno con paso de dimetilamina durante 8 horas. Tras precipitación y filtración, se cristaliza en metanol en

30.

403 120



- 14 -

hidroxi-1 N-dimetilaminometil-2 carbometoxi-4 benceno.

Se cargan bajo nitrógeno y bajo agitación 52,25 partes de este producto y 46,5 partes de paratolueno sulfonato de metilo.

5. Tras ligero calentamiento, la temperatura se eleva espontáneamente hacia 80°C y la agitación se corta tras 20 minutos. Se deja reposar durante una noche. Tras purificación, se obtienen 75 partes de paratolueno-sulfonato de trimetil- (hidroxi-2 carbometoxi-5) bencilamonio (F).
- 10.

Se reproducen entonces las condiciones de policondensación del ejemplo 4 reemplazando el producto E por el producto F. El polímero obtenido tras molido se presenta en forma de un polvo amarillo muy claro. 2 g de este polvo se colocan en un baño compuesto por:

- 15.
- CI acid blue 40 0,04 g
 - fosfato diamónico 0,1 g
 - condensado de estearil- y oleilaminas sobre óxido de etileno 0,05 g
- 20.
- agua QS para 100 ml
 - ácido acético QS para pH 3-4

Tras 30 minutos de ebullición, el polvo toma una coloración azul que persiste tras lavado y extracción.

25. EJEMPLO 6

En un reactor de acero inoxidable, se cargan simultáneamente y bajo agitación:

- tereftalato de dimetilo 2.028 partes
 - isoftalato de dimetilo 676 partes
- 30.
- dihidroximetil-1,4 ciclohexano 2.534 partes

26.9.73

403120

- 15 -



- ortotitanato de butilo 6,8 partes

Se eleva rapidamente la temperatura hasta 260°C, a continuación, al cabo de 1 hora 30 minutos, se disminuye la presión hasta 1 torr en 20 minutos.

5. Tras 1 hora 45, se añaden 150 partes del producto B descrito en el ejemplo 1 tras haber eliminado el vacío por nitrógeno.

Se prosigue la policondensación durante 10 minutos, a continuación el polímero se cuele y después se granula. Se presenta entonces en forma de catos amarillo muy claro, transparentes, de punto de reblandecimiento 237°C y de viscosidad fundida a 260°C: 1.550 poises.

El polímero secado se funde a 265°C y se extruye a través de una hilera que presente 23 orificios de 0,34 mm de diametro a la velocidad de 75 m/mn.

Los filamentos obtenidos se estiran sobre una placa a 100°C a un grado de 4 X y a la velocidad de 33 m/mn.

Se obtiene un hilo que posee un título de 98 dtex/23 filamentos, una resistencia de 13,3 g/tex y un alargamiento en seco de 29,8 %.

Una madejita de 20 g de este hilo se coloca en un baño de la composición siguientes:

	- CI acid red 266	0,4 g
	- fosfato diamónico	1 g
25.	- condensado de estearil- y oleilaminas sobre óxido de etileno	0,5 g
	- agua	QS para 1.000 ml
	- ortofenilfenol	10 g
	- ácido acético	QS para pH 3-4

30. Tras 45 minutos de ebullición en este baño y

403 120



1972

- 16 -

lavado a 60°C en una solución acuosa al 1,5 % de un sulfato de alquilo, la madejita obtenida es roja y su coloración persiste tras extracción de 20 minutos con agua y con cloruro de metileno.

5. A título de testigo, un hilo obtenido a partir de un copoliéster preparado de la misma manera pero sin introducción del producto B no toma más que una coloración rosa muy clara que desaparece totalmente tras lavado a 60°C en la misma solución detergente que anteriormente.

10.

N O T A

=====

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse 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 Francia con el nº 71/18744 de 24 de mayo de 1.971, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES A BASE DE POLIESTERES DE BUENA AFINIDAD TINTORIAL; caracterizándose por lo siguiente:

25. 1.- Procedimiento para la obtención de composiciones a base de poliésteres de buena afinidad tintorial, caracterizado porque se policondensa al menos un diácido aromático y eventualmente un diácido alifático y al menos un diol alifático, ciclánico o cicloalifático en C₂ a C₁₀
30. en presencia de 0,1 a 10 % en moles con relación a las mo-

mte



les de reactivo ácido de un producto de fórmula I:

$N^{\oplus}(R)_4, 1/n X^{n\ominus}$, en la que los radicales R, que

pueden ser idénticos dos a dos, representan radicales alifáticos, ciclánicos, cicloalifáticos o aromáticos

5. que comprenden al menos un agrupamiento susceptible de formar enlaces ésteres por el conjunto de los radicales R, al menos dos de estos radicales pueden formar entre sí un ciclo saturado o no que puede contener otros átomos de nitrógeno eventualmente cuaternizados; X^{n-} representa un anión estable de valencia n de un ácido orgánico o de un oxácido mineral; n es un número entero mayor o igual que 1.
- 10.

- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se mezcla un poliéster procedente de al menos un diácido aromático y eventualmente un diácido alifático y de al menos un diol alifático o cicloalifático y un poliéster procedente de al menos un diácido alifático o aromático y de un producto de fórmula I eventualmente con un diol alifático o cicloalifático, en cantidades tales que el número de motivos procedentes del citado producto represente del 0,1 al 10 % en peso del número total de los motivos de recurrencia de la mezcla.
- 15.
- 20.

- 3.- Procedimiento para la obtención de composiciones a base de poliésteres de buena afinidad tintorial, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.
- 25.

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

Madrid, 24 MAYO 1972

RHONE-POULENC-TEXTILE.

mlc

GOMEZ ACEBO Y MOJER
S. R. L. Gesta Farafadón

[Handwritten signature]