



P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ADUCTOS DE COM -
PUESTOS POLIGLICIDILICOS Y DIALCOXIFOSFONOMETILDERIVADOS
DE UREIDOS CICLICOS", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY
AG, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

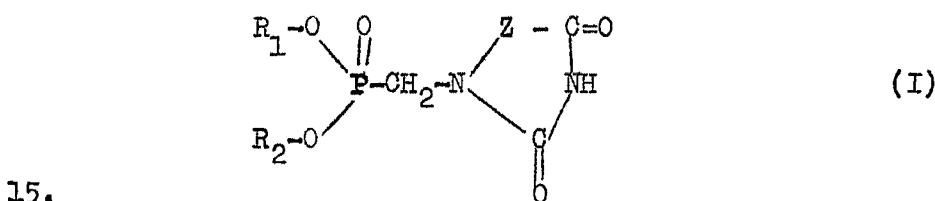
MEMORIA DESCRIPTIVA

La invención se refiere a aductos de compuestos
poliglicidílicos y ureidos cíclicos que contienen grupos de
dialcoxifosfonometilo, como l-dialcoxifosfonometil-hidantoi
nas o bien l-dialcoxifosfonometil-dihidrouracilos y la uti
5. lización de los aductos para la preparación de resinas epó-
xidas ignífugas.

Para preparar materias sintéticas ignífugas a
base de resinas epóxidas debía adicionarse hasta ahora agen
tes ignífugos a las materias sintéticas, con lo que la do-
10. sis necesaria para una buena acción ignífuga perjudica



5. otras propiedades de las materias sintéticas, o se podía utilizar resinas epóxicas con grupos ignífugos. Sin embargo estas eran preparables solo con dificultades, al tratarse de resinas epóxicas conteniendo fósforo, ya que la adición del fosfito a los compuestos epóxidos se realiza incompletamente (véase la descripción de patente suiza nº 456.949). Los aductos según la invención, cuya preparación se efectúa con rendimiento elevado, conducen a materias sintéticas, que no obstante dosis de fósforo relativamente escasas muestran una incombustibilidad muy buena. Esta es mejor que la de los otros productos descritos en la patente suiza citada.



en la que

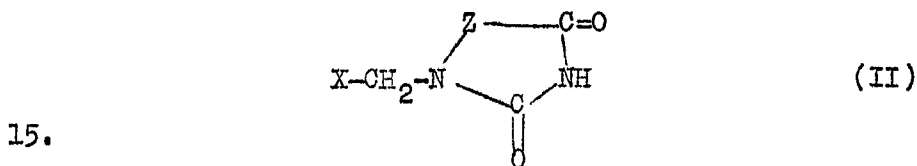
20. Z significa un radical bivalente exento de nitrógeno, que es necesario para completar un anillo de 5 ó 6 miembros, y así como R₁ y R₂ significan, cada uno, un grupo de alquilo o de alqueno, que puede estar substituido, por ejemplo mediante halógeno, o significan juntos un grupo de alqueno con 2 a 5 átomos de carbono.
25. Z representa de preferencia un grupo de metileno, que puede estar substituido mediante grupos de alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, o representa un grupo de cicloalquilideno, como el grupo de metileno o en especial el grupo de propilideno-(2,2), además el grupo de n- o iso-propilme-



5. tileno, el grupo de ciclohexilideno o de ciclopentilideno o representa un grupo de etileno eventualmente substituido con grupos de alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, como el grupo de etileno, 1,2-dimetiletieno, 2,2-dimetiletieno o 1-metil-2-isopropil-etileno.

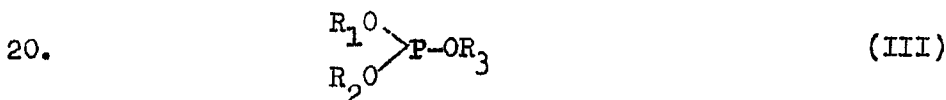
10. R_1 y R_2 significan, cada uno, de preferencia un grupo de alquilo o bien de alqueniilo con hasta 4 átomos de carbono, en especial el grupo de metilo o etilo, pero también el grupo de propilo, butilo, alilo, buteniilo o monocloroetilo.

Se alcanzan los compuestos de la fórmula I al hacer reaccionar compuestos de la fórmula II



en la que

X significa cloro o bromo,
con un fosfito de trialquilo de la fórmula III



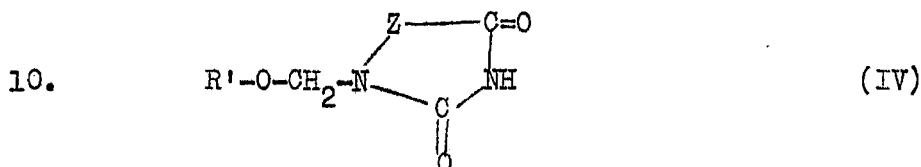
en la que

R_3 significa un grupo de alquilo o de alqueniilo eventualmente substituido.

25. Para la reacción, que corresponde una reacción de Michaelis-Arbusow, se calienta la mezcla por lo regular durante varias horas por encima de 100°C, de preferencia 120-160°C, con lo que se destila R_3X . R_3X es por ejemplo cloruro de metilo, cloruro de etilo, cloruro de butilo o 1,2-dicloroetano.

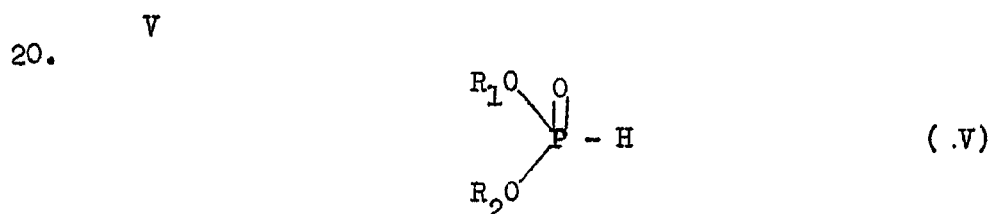


Los compuestos de la fórmula II se obtienen mediante reacción de los compuestos hidroximetílicos co - rrespondientes con compuestos introductores de cloro o bromo, por ejemplo con haluros de ácido, como SOCl_2 , SOBr_2 , cloruro de oxalilo, con PCl_3 , PCl_5 , PBr_3 , POCl_3 o ácido clorhídrico o ácido bromhídrico. Los compuestos de la fórmula I se obtienen mediante reacción de los compuestos de la fórmula IV



en la que

15. R' significa un átomo de hidrógeno, un grupo de alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, un grupo de hidroxialquilo con 1 a 6 átomos de carbono, un grupo de alcoxialquilo con 2 a 10 átomos de carbono o un grupo de arilo, con ésteres dialquílicos de ácido fosforoso de la fórmula



25. R' representa de preferencia hidrógeno, el grupo de metilo, etilo, hidroxietilo, etoxietilo o fenilo.

La reacción se realiza convenientemente a temperatura elevada, por ejemplo de 40 a 100°C, eventualmente bajo adición de un catalizador ácido o básico, como ácido clorhídrico o trietilamina, y en presencia de disolventes



o diluentes, como alcoholes o dioxano.

Los compuestos de la fórmula I son substancias desde líquidas hasta cristalinas, que son incoloras en estado puro. Se pueden purificar mediante recristalización o
5. destilación en vacío.

La adición de los compuestos de la fórmula I en los grupos de oxiran de los compuestos poliglicidílicos puede acelerarse mediante catalizadores usuales, como alcalis, aminas, sales de amonio, sales alcalinas. La dosis de
10. los compuestos de la fórmula I calculadas sobre los compuestos poliglicidílicos puede oscilar dentro de amplios límites, por ejemplo de 0,05 a 0,5 moléculas por grupo epóxido.

La adición de los compuestos poliglicidílicos a los compuestos de la fórmula I se realiza exclusivamente a
15. un átomo de nitrógeno en posición 3 del ureido cíclico, que muestra un átomo de hidrógeno activo. Los nuevos grupos de hidroxilo secundarios formados, provenientes de los grupos de glicicilo, a causa de la reacción de adición, muestran eventualmente átomos de hidrógeno reactivos, que participan even-
20. tualmente a continuación en parte asimismo en la formación de los aductos. Los aductos representan por tanto una mezcla de compuestos químicos, que todavía muestran grupos epóxidos libres.

El contenido de fósforo de los aductos asciende
25. de preferencia entre 1 y 8%, y los aductos son desde viscosos hasta sólidos.

Como favorable con respecto a la incombustibilidad de los aductos se han mostrado los productos de reacción de los compuestos de la fórmula I con compuestos poliglicidíli-



cos de ureidos cíclicos.

- En los ejemplos siguientes se describe la preparación de los aductos de compuestos poliglicídlicos diferentes con los compuestos de idantoina A y B que corresponden a la fórmula I. Estos compuestos A y B se preparan como sigue:
5. A: 1-dimetoxifosfonometil-5,5-dimetilhidantoina.

- Se calienta en el término de 60 minutos a 150°C de temperatura interior (temperatura de baño 120°C-160°C) una mezcla de 529 g de 1-clorometil-5,5-dimetilhidantoina (3,0 moles) y 447 g de fosfito trimetílico (3,6 moles), con lo que se presenta un fuerte reflujo. El cloruro de metilo que se forma en la reacción se condensa a -80°C en una trampa de condensación para el control de la marcha de la reacción. Después de otras 2 horas finaliza el desdoblamiento del cloruro de metileno y se obtiene 150 g de cloruro de metilo (99,7% de la teoría). El producto de reacción se libera a 90°C en vacío de trompa de agua de las partículas muy volátiles, como el fosfito de trimetilo en exceso, y a continuación se seca a 0,1 Torr y 90°C para constancia de peso.
10. 15.

20. Se obtiene 780 g de un producto bruto cristalino, amarillento, que se purifica mediante recristalización en 500 cc de metil-etilcetona. Se obtiene 543,2 g de 5,5-dimetilhidantoina de éster dimetílico de ácido 1-(metanfospónico) \triangleq éster dimetílico del ácido (5,5-dimetilhidantoinil-1)-metanfospónico \cong 1-(dimetoxifosfonometil)-5,5-dimetilhidantoina (72% de la teoría) de punto de fusión 112-113,2°C.
- 25.

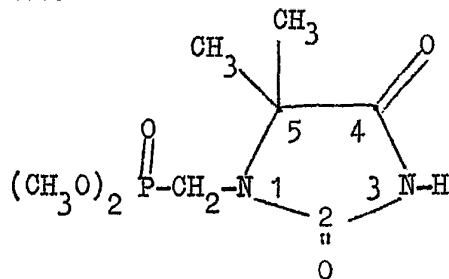
Análisis elemental :	<u>Calculado</u>	<u>Hallado</u>
	38,4 % C	38,41 % C
	6,2 % H	6,04 % H



11,3 % N	11,2 % N
12,7 % P	12,38 % P

El espectro de H-NMR es compatible con la estructura siguiente:

5.



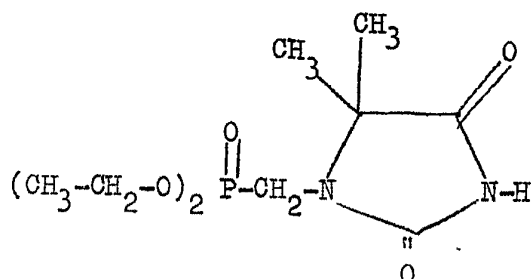
10.

B. - 1-dietoxifosfometil-5,5-dimetil-hidantoina.

176,6 g de 1-clorometil-5,5-dimetilhidantoina (1,0 moles) se mezclan con 199,5 g de fosfito de trietilo (1,2 moles) y se agita durante 5 horas a temperatura interior de 126°-153°C, con lo que se desdobra 60,0 g de cloruro de etilo (93 % de la teoria). El producto de reacción obtenido se libera, análogamente al ejemplo 1, de las partículas fácilmente volatilizables, y se obtiene 273,3 g del producto bruto (98,1% de la teoria). Mediante destilación al alto vacío del producto bruto se obtiene 214,6 g de 5,5-dimetilhidantoina de éster dietílico de ácido *i*-(metanfósónico) (≅ 1-dietoxi-fosfometil-5,5-dimetilhidantoina (77,1 % de la teoria) de punto de ebullición 175°C/0,3 torr y un punto de fusión de 79°-82°C.

25.

Análisis elemental :	<u>Calculado</u>	<u>Hallado</u>
	42,88 % C	43,17 % C
	7,10 % H	6,88 % H
	10,06 % N	10,07 % N
	11,09 % P	11,13 % P



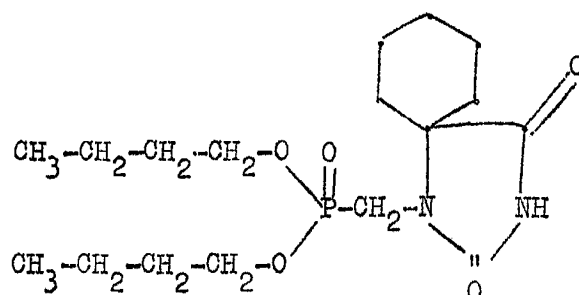
5.

C. 1-(di-n-butoxifosfonometil)-5,5-pentameten-hidantoina.

- 216,7 g de 1-clorometil-5,5-pentametenhidantoina (1,0 moles) y 360,4 g de fosfito tributílico se calientan bajo agitación a 140°C de temperatura interior (temperatura de baño 160°C) y se destila en el término de 3 horas y 7 minutos 92,3 g de cloruro butílico, para lo cual hacia el final de la reacción se aplica vacío de trompa de agua y la presión desciende hasta 120 Torr aproximadamente. A continuación el producto de reacción se concentra en el evaporador rotativo a 130°C y en vacío de trompa de agua.
15. La masa se seca a 130°C y 0,5 Torr hasta constancia de peso. Se obtiene 396 g de un producto bruto de color pardo, parcialmente cristalino. Tres recristalizaciones en hexano, éter/ciclohexano 1:1 y a continuación en éter, cada vez en proporción 1:2, conduce a un cristalizado incoloro, cuyo punto de fusión asciende de 86,6° a 87,6°C.
- 20.

Análisis elemental :	<u>Calculado</u>	<u>Hallado</u>
	54,28 % C	54,33 % C
	8,01 % H	8,35 % H
25.	7,68 % N	7,48 % N
	8,33 % P	8,27 % P

El producto corresponde a la fórmula siguiente:



5.

EJEMPLO 1

135,2 g de isocianurato de triglicidilo con un contenido epóxido de 9,54 equivalentes epóxidos/kg y 64,8 g de éster dimetílico de ácido (5,5-dimetilhidantoinil-1)-metanfosfónico (preparado como se ha descrito bajo A) se agitan a 120-160°C (temperatura de baño 168°C). Después de 14 minutos de duración de la reacción se adicionan 0,5 g de lejía de sosa acuosa al 50%. Mediante tomas de pruebas y titración del contenido epóxido se controla la reacción. Después de 44 minutos de duración de la reacción el contenido epóxido asciende a 5,82 equivalentes de epóxido/kg y después de 74 minutos a 5,20 equivalentes de epóxido/kg. La reacción finaliza después de 74 minutos y el producto de reacción se enfría a temperatura ambiente mediante vertido sobre una chapa. Se obtiene un rendimiento prácticamente cuantitativo (teoría = 200 g) de una resina de color amarillo, quebradiza, algo pegajosa con un contenido de epóxido de 5,14 equivalentes de epóxido/kg. El contenido de fósforo asciende a 4,05% de P.

El aducto da tras la fusión conjunta con un aldehído de ácido dicarboxílico, vertido y endurecido en un molde a temperatura elevada, piezas fundidas con buenas propiedades mecánicas e incombustibilidad elevada.

EJEMPLO 2

Una mezcla de 300 g del compuesto diglicídico



- técnico preparado a partir de 1,3-bis-(5',5'-dimetilhidantoinil-3')-propan-2-ol con un contenido epóxido de 6,1 equivalentes de epóxido/kg, 138,2 g (0,496 moles) de 1-(dietoxifosfonometil)-5,5-dimetilhidantoina (preparado como se ha
5. descrito bajo B) y 0,2 cc de solución de cloruro de tetrametilamonio metanólica al 40% se llevan a reacción a 142-169°C de temperatura interior (temperatura de baño: 170°C). La marcha de la reacción se efectúa análogamente al ejemplo 1. Después de 18 minutos de duración de la reacción, el contenido epóxido asciende a 3,87 equivalentes de epóxido/kg y
10. después de 27 minutos a 3,67 equivalentes de epóxido/kg. La adición finaliza después de 42 minutos, el producto de reacción se enfría a temperatura ambiente mediante vertido sobre una plancha. Se obtiene 436 g de una resina de color
15. amarillo sólida y pegajosa (99,5 % de la teoría) con un contenido epóxido de 3,43 equivalentes de epóxido/kg (calculado: 3,5 equivalentes de epóxido/kg). El contenido de fósforo asciende a 3,5% de P.

- El espectro IR muestra por la ausencia de las bandas NH (bandas NH claras del fosfonato a 3422 cm^{-1} antes de
20. la adición) y mediante la presencia de las bandas OH a 3485 cm^{-1} , que la reacción transcurre según lo deseado.

EJEMPLO 3

- 200 g de éter diglicidílico usual en el mercado
25. de bisfenol A con un contenido epóxido de 5,3 equivalentes de epóxido/kg 112,5 g (0,405 moles) de 1-(dietoxifosfonometil)-5,5-dimetilhidantoina (preparado como se ha descrito bajo B) y 0,4 cc de solución metanólica al 30% de cloruro de tetrametilamonio se lleva a reacción durante 3 horas y



- 55 minutos bajo agitación a 145-170°C de temperatura interior (temperatura de baño 160-180°C). La elaboración se efectúa como se ha descrito en el ejemplo 1. Se obtienen 310,5 g de una resina viscosa, parduzca (teoría = 312,5 g)
5. con un contenido epóxido de 1,93 equivalentes de epóxido /kg. El contenido de fósforo asciende a 4,05% de P.

EJEMPLO 4

- 100 g de 1,3-diglicidil-5,5-pentametilhidantoina (contenido epóxido: 6,95 equivalentes de epóxido/kg), 56 g (0,201 moles) de 1-(dietoxifosfonometil)-5,5-dimetilhidantoina (preparado como se ha descrito bajo B) y 0,2 cc de solución metanólica al 40% de cloruro de tetrametilamonio se agitan durante 55 minutos a 125-164°C de temperatura interior. Se enfría a temperatura ambiente y se obtienen 150 g
15. de resina altamente viscosa, parduzca (96,1% de la teoría) con un contenido epóxido de 3,15 equivalentes de epóxido/kg.

EJEMPLO 5

- Se lleva a reacción a 151-176°C de temperatura interior (temperatura de baño 160-186°C) una mezcla de 300 g de 3-(3',4'-epoxi-ciclohexil)-2,4-dioxaspiro(5,5) 9,10-epoxiundecano usual en el mercado con un contenido epóxido de 6,2 equivalentes de epóxido/kg, 203 g (0,729 moles) de 1-(dietoxifosfonometil)-5,5-dimetilhidantoina (preparado como se ha descrito bajo B) y 0,8 cc de solución metanólica al 40% de tetrametilamonio. Después de 1 hora y 50 minutos se adiciona 1 cc de solución metanólica al 40% de cloruro de tetrametilamonio y después de 370 minutos 0,5 cc de lejía de sosa acuosa al 50%. La reacción finaliza después de
- 20.
- 25.



490 minutos. Tras enfriado se obtienen 500 g de una resina sólida, pardo amarillenta (99,4% de la teoría) con un contenido epóxido de 2,26 equivalentes de epóxido/kg (calculado: 2,25 equivalentes de epóxido/kg), un punto de ablandamiento de 78° C y un contenido de fósforo de 4,85% de P.

EJEMPLO 6

300 g de 1,3-diglicidil-5,5-dimetilhidantoina con un contenido epóxido de 7,85 equivalentes de epóxido/kg, 168 g (0,604 moles) de 1-dietoxifosfonometil)-5,5-dimetilhidantoina (0,604 moles) (preparada como se ha descrito bajo B) y 0,8 cc de solución metanólica al 40% de cloruro de tetrametilamonio se agitan durante 82 minutos a 152°-166°C de temperatura interior. Se procede, como se ha descrito en el ejemplo 1, y se obtienen 465 g de una resina altamente viscosa, clara, amarilla (99,4 % de la teoría) con un contenido epóxido de 3,68 equivalentes de epóxido/kg (calculado: 3,73 equivalentes de epóxido/kg) y un contenido de fósforo de 4,06% de P.

EJEMPLO 7

300 g de un compuesto triglicídico preparado técnicamente a partir de 1,3-bis-(5,5-dimetilhidantoinil-3')-propan-2-ol (contenido epóxido: 6,12 equivalentes de epóxido/kg), 220,1 g de 1-(di-n-butoxi-fosfonometil)-5,5-pentametileno-hidantoina (preparada como se ha descrito bajo C) y 0,2 cc de solución metanólica al 40% de cloruro de tetrametilamonio se llevan a reacción a 161-170°C de temperatura interior, Después de 65 minutos de duración de la reacción, el contenido epóxido asciende a 2,81 equivalentes de epóxido/kg y después de 125 minutos a 2,62 equivalentes de epóxido/kg.



La adición finaliza después de 3 horas y 15 minutos, y el producto de reacción se aísla mediante vertido sobre una plancha. Se obtiene 316 g de una resina sólida parda, clara (99,2 % de la teoría) con un contenido epóxido de 2,40 equivalentes de epóxido/kg y un contenido de fósforo de 3,4%. El punto de ablandamiento asciende a 50°C.

Ejemplo de utilización I.-

10. 100 g de aducto, preparado según el ejemplo I, se deslían a 120°C con 75,2 g de anhídrido de ácido hexahidrof-télico y la mezcla amarillenta, clara, se cuele en moldes de aluminio previamente calentados a 120°C, con las dimensiones 120x120x4 mm y 120x15x10 mm.

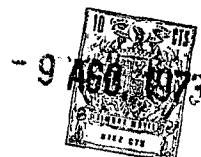
15. El endurecimiento se efectua en 2 horas a 120°C y 16 horas a 150°C. Las piezas fundidas así obtenidas tienen las propiedades siguientes :

Resistencia a la flexión (VSM 77103)	9,0 kg/mm ²
Flexion (VSM 77103)	3,3 mm
Resistencia al choque (VSM 77105)	8,6 cmkg/cm ²
Estabilidad dimensional según Martens	

20. (DIN 53461) 137°C
Inflamabilidad según CTM 20 + etapa 1 (5")

+ - CTM 20: Descripción de la prueba

25. Una varilla normal DIN empotrada y horizontal(120x15x10 mm) de la materia sintética a ensayar se expone durante 1 minuto a la llama de un mechero de Bunsen (abertura del mechero 9 mm, altura de la llama en el mechero dispuesto vertical: 10 cm), e inclinado por debajo de 45° y alimentado con gas de alumbrado, de forma que la superficie de 15 mm



5. de anchura de la pieza a ensayar se encuentra 3 cm por encima del borde superior del mechero y la superficie frontal de 1 cm en la distancia horizontal del borde interior del mechero.

La etapa 1 significa que la varilla tras alejada la llama no quemará más allá de 15 segundos. Es comparable la categoría 2 del ISO/R 1210 (tiempo de combustión 0-15 segundos).

10. Ejemplo de aplicación II.

100 g de aducto, preparado según el ejemplo 2 y 50.2 g de anhídrido de ácido hexahidroftálico se cuelean y endurecen, análogamente al ejemplo I.

Resultado de la prueba :

15. Esfuerzo de flexión : (VSM 77103) 12,6 - 15,3 kg/mm²
Flexión : (VSM 77103) 5,2 - 6,6 mm
Resistencia al choque : (VSM 77105) 10,0 - 10,5 cmkg/cm²
Absorción de agua : (4 días/20°C) 1,63 %
" " (1 hora/100°C) 2,59 %

20. Inflamabilidad según ISO categoría 2(6"-12")

Ejemplo de aplicación III:

100 g de aducto, preparado según el ejemplo 5, y 33,1 g de ácido hexahidroftálico se elaboran análogamente al ejemplo de aplicación I. El cuerpo de fundición obtenido de

25. los valores siguientes :

Inflamabilidad según CTM 20 etapa I (7")
Estabilidad de forma según Martens(DIN 53461) 98°C

Ejemplo de aplicación IV:

100 g del compuesto epóxico, preparado según el



ejemplo 6, y 53,8 g de anhídrido de ácido hexahidroftálico se mezclan a 120°C y se cuele y endurece en moldes de aluminio previamente calentado a 120°C, análogamente al ejemplo de aplicación I.

5. Resultado de la prueba :

Rosistencia a la flexión (VSM 77103)	12,9-15,6 kg/mm ²
Flexion (VSM 77103)	8,5 - 13,7 mm
Resistencia al choque (VSM 77105)	12,8 - 20,8 cmkg/cm ²
Estabilidad de forma según Martens	

10. (DIN 53461)	107°C
Absorción de agua (4 días/20°C)	0,21 %
Inflamabilidad según CTM 20	etapa 1 (2")
Inflamabilidad según ISO :	categoria 2(3"-6")

Ejemplo de aplicación V :

15. 100 partes del compuesto epóxico descrito en el ejemplo 7 y 34,9 g de anhídrido de ácido hexahidroftálico se deslién a 100°C para formar una masa fundida homogénea y se cuele análogamente al ejemplo de aplicación I y se endurece en 2 horas a 100°C, 2 horas a 120°C y 16 horas a 150°C.

20. Resultados de la prueba :

Resistencia a la flexión (VSM 77103)	8,8-10,8 kg/mm ²
Flexión (VSM 77103)	3,3-4,4 mm
Resistencia al choque (VSM 77105)	7,5-10,25 cmkg/cm ²
Estabilidad de forma según Martens (DIN 53461)	70°C

25. Inflamabilidad según CTM 20	etapa 1 (1")
Absorción de agua (1 hora/100°C)	2,21 %

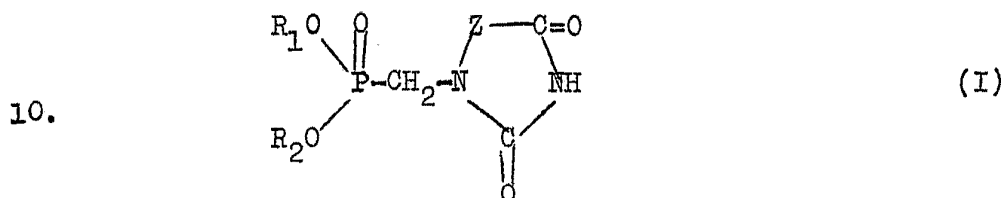
REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declara-



ran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas números 11845/72 del 10 de agosto de 1972 y 6875/73 del 15 de mayo de 1973.

5. 1.- Procedimiento para la preparación de aductos de compuestos poliglicídicos y dialcoxifosfonometil derivados de ureidos cíclicos de la fórmula I



en la que

15. Z significa un radical bivalente exento de nitrógeno, que es necesario para completar un anillo de 5 ó 6 miembros, y

- R₁ así como R₂ significan, cada uno, un grupo de alquilo o de alquenilo, que puede estar substituído, o significan juntos un grupo de alquileno con 2 a 5 átomos de carbono, caracterizado porque se hace reaccionar compuestos de la fórmula I a temperatura elevada con compuestos poliglicídicos en tales proporciones de dosis que el aducto obtenido muestra todavía grupos de epóxido.

25. 2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque la adición se realiza en presencia de un catalizador.

- 3.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque en calidad de compuestos poliglicídicos se utilizan los de ureidos cíclicos.



- 4.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza compuestos de la fórmula I, en la que Z significa un grupo de metileno eventualmente sustituido mediante grupos de alquilo con 1 a 6 átomos de carbono o un grupo de cicloalquilideno.
- 5.- Procedimiento, según la reivindicación 4, caracterizado porque Z significa el grupo de propilideno-(2,2).
- 6.- Procedimiento, según la reivindicación 4, caracterizado porque Z significa el grupo de ciclohexilideno.
16. 7.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza compuestos de la fórmula I, en la que R₁ y R₂ significan, cada uno, un grupo de alquilo o de alquenoilo con hasta 4 átomos de carbono.
15. 8.- Procedimiento, según la reivindicación 7, caracterizado porque R₁ y R₂ significan el grupo de etilo o de metilo.
- 9.- Procedimiento para la preparación de aductos de compuestos poliglicidilicos y dialcoxifosfonometil/derivados de ureidos cíclicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 17 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 9 de agosto de 1973.

p.a.

JAIMÉ ISERN
P.P.

~~Firmado: JOSÉ F. NIETO~~

MLA.