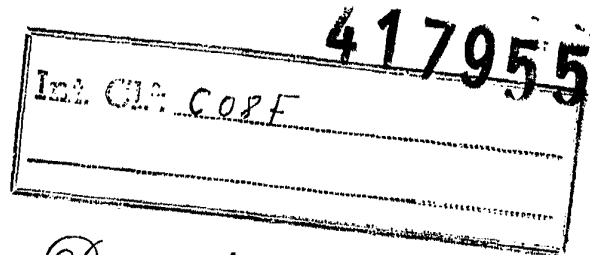
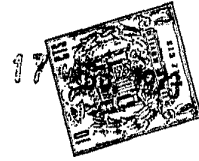


PATENTE DE INVENCION

FMC No. 5494.



Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UN FOSFAZENO POLIMERICO

=====

Solicitante: FMC CORPORATION, entidad norteamericana, residente en
633 Third Avenue, New York, New York 10017, EE.UU. de A.

=====

Esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar fosfazenos poliméricos mediante formación de enlaces P-O-P a través de la condensación de ésteres alqu^llicos de cloruros fosfonitrílicos poliméricos que contienen de 3 a 10 % de cloro residual, con eliminación de cloruros

417955

- 2 -



- de alquilo. Estos fosfazenos poliméricos son útiles para que los filamentos de celulosa regenerada y otros artículos filamentosos posean, permanentemente, propiedades ignífugas, al dispersar en dichos filamentos y artículos una cantidad ignífuga de estos fosfazenos poliméricos, líquidos, sustancialmente insolubles en agua.
- 5.
- Para muchas finalidades textiles es deseable proporcionar fibras e hilos de celulosa que posean una inflamabilidad grandemente reducida. En la fabricación de rayón por el método viscosa, se ha propuesto añadir varios productos químicos ignífugos a la viscosa antes de la hilatura. Este método presenta bastantes problemas adicionales a causa de la química particular del proceso viscosa. Por consiguiente, el ignífugo debe ser estable e inerte con respecto a la viscosa altamente alcalina y también con respecto al baño ácido de regeneración en el cual se extruye la viscosa. Dicho ignífugo no deberá extractarse durante la hilatura y procesado. En adición, el material añadido no debe interferir con el proceso de hilatura, por ejemplo, causando un taponamiento de las hileras.
- 10.
- 15.
- 20.
- El rayón se ha hecho permanentemente ignífugo mediante la dispersión en el mismo de una cantidad ignífuga de un polímero de fosfonitrilato líquido, sustancialmente insoluble en agua, tal y como describe Godfrey en las Patentes USA Nos. 3.455.713, 3.505.087 y 3.532.526, respectivamente, concedidas el 15 de julio de 1.969, 7 de abril de 1.970 y 6 de octubre de 1.970. Aunque las composiciones de P-O-P no degradan seriamente las propiedades de las fibras de rayón, es deseable siempre tener ignífugos más eficaces que permitan la obtención de una ignifugacidad adecuada para un nivel de aditivo más inferior lo que se traduce a su vez en una disminu-
- 25.
- 30.

417953

ción de la deterioración de las propiedades físicas de las fibras de rayón en una disminución del costo.

5. De acuerdo con la presente invención, se proporciona un nuevo procedimiento para la producción de fosfazenos poliméricos líquidos, los cuales cuando se dispersan en celulosa regenerada hacen que esta última sea altamente resistente al fuego. Las unidades fosfazeno están enlazadas al azar mediante fuentes de oxígeno que conectan los átomos de fósforo de las unidades fosfazeno vecinas.

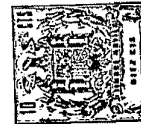
10. El nuevo procedimiento consiste en esterificar parcialmente un cloruro fosfonitrílico, el cual puede consistir en 100 % de polímeros lineales o en 100 % de polímeros cíclicos o en cualquier mezcla de polímeros lineales y cíclicos, con un alcóxido metálico, o un alcohol, en presencia de un

15. aceptor de ácido, conteniendo la porción alquilo del alcohol o alcóxido de 1 a 12 átomos de carbono y siendo continuada la esterificación hasta un punto en el cual el cloroéster contiene de 1 a 15 %, con preferencia de 3 a 10 % en peso, de cloro sin reaccionar, basado en el peso del cloroéster. Las impurezas

20. son separadas del cloroéster mediante filtración o lavado, con lo cual se eliminan los materiales solubles en agua, generalmente sales y otras impurezas de subproductos. El cloroéster se calienta para condensarlo a un polímero de peso molecular incrementado, mediante calentamiento a una temperatura comprendida entre 100 y 250°C aproximadamente, con preferencia

25. de 130 a 220°C, y mediante separación del cloruro de alquilo lo cual deja al producto polimérico condensado. Los fosfazenos condensados de esta invención son líquidos, generalmente de una viscosidad bombeable. Los materiales de viscosidad

30. muy elevada pueden diluirse con disolventes para facilitar la



incorporación del fosfazeno en rayón.

5. La reacción de un polímero de cloruro fosfonitrílico con un alcóxido o alcohol, en presencia de un aceptor de ácido, se efectúa convenientemente añadiendo el cloruro fosfonitrílico a una solución agitada de alcóxido. Se emplea una insuficiencia estequiométrica del alcóxido para producir un cloroéster que contiene de 1 a 15 % de cloro residual. La esterificación se realiza convenientemente en un disolvente o diluyente y la reacción de esterificación se lleva a cabo en general a la temperatura de reflujo del disolvente y/o diluyente seleccionado como medio de reacción.

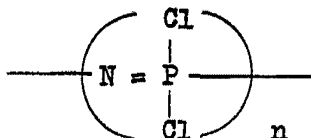
10. Normalmente, el cloruro fosfonitrílico se añade a una lechada de alcóxido insuficiente, tal como propóxido, y la esterificación se completa del modo usual. La reacción avanza de modo tal que las primeras moléculas de cloruro fosfonitrílico que reaccionan son totalmente esterificadas, produciendo de este modo una mezcla de material totalmente esterificado o casi totalmente esterificado con cloruro fosfonitrílico polimérico sin reaccionar. Sin embargo, un proceso de adición inversa, en el cual el alcóxido se añade a un cloruro fosfonitrílico líquido adecuado, produce un producto particularmente eficaz. El proceso de adición inversa produce más cloroéster y deja sin reaccionar poco o ningún cloruro fosfonitrílico.

15. La condensación del cloroéster se efectúa convenientemente por calentamiento bajo vacío para facilitar la separación de subproductos de haluros de alquilo y de cualquier disolvente o diluyente retenido empleado en la reacción de esterificación. La condensación del cloroéster bajo vacío requiere menos tiempo, produce menos acumulación de color en el
- 20.
- 25.
- 30.

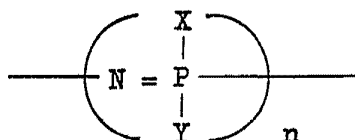


producto final y pueden eliminarse fácilmente el disolvente residual y otras impurezas de bajo punto de ebullición que permanecen en la mezcla de reacción.

5. De acuerdo con la invención, se hace reaccionar un polímero de cloruro fosfonitrílico de fórmula general:



10. en la que n es por lo menos 3, con un alcohol o alcóxido que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, para producir un éster parcialmente clorado que puede ser cíclico o lineal, el cual por conveniencia se representa mediante la estructura general:



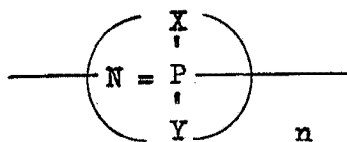
15. en donde n es como mínimo 3 y X e Y representan sustituyentes iguales o diferentes, incluyendo grupos -OR en donde R es alifático, cicloalifático, aromático o heterocíclico, siendo el radical alifático de cadena recta o ramificada y teniendo de 1 a 12 átomos de carbono, con preferencia R es un radical alquilo o alquenilo que tiene de 2 a 6 átomos de carbono, y los radicales cicloalifáticos tienen de 4 a 6 átomos de carbono y los aromáticos de 6 a 10 átomos de carbono; R puede tener también grupos sustituyentes incluyendo halógenos,
20. grupos éter o grupos amino. Algunos de los sustituyentes X e Y permanecen como átomos de halógeno a partir del polímero de haluro de fosfonitrilo del cual se deriva el éster. Normalmente, el halógeno es cloro.

417955

- 6 -

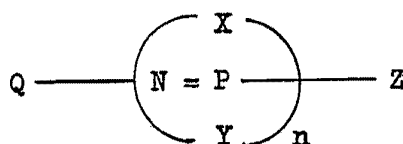


Por conveniencia, la formulación:



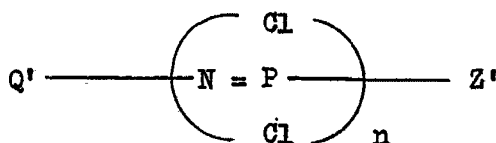
se emplea para representar análogos tanto cíclicos como lineales en donde X e Y se definen como anteriormente. Debe entenderse que los análogos lineales son formulados de forma más correcta como:

5.



en donde Q y Z representan grupos terminales y X e Y se definen como anteriormente. En los oligómeros lineales n es 2 ó más. Por ejemplo, Z puede ser -OR mientras que Q puede ser grupos terminales $(\text{RO})_2\overset{\text{O}}{\text{P}}\text{---}$ teniendo R el significado anteriormente descrito. Similarmente, para los cloruros fosfonitrílicos lineales,

10.



15.

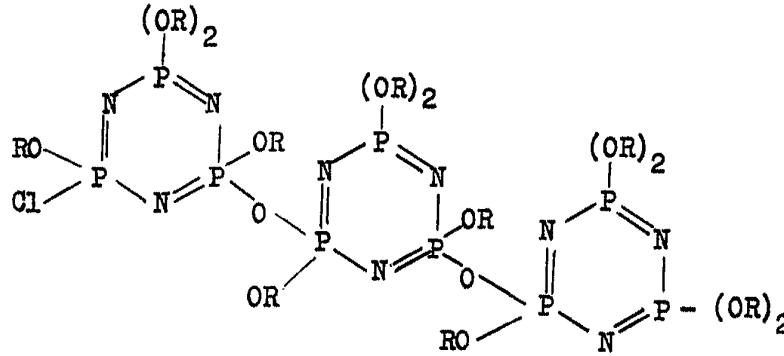
Z' puede ser cloro mientras que Q' puede ser $-\text{PCl}_3^+ \text{PCl}_6^-$ ó $-\text{PCl}_3^+ \text{Cl}^-$ ó $-\text{PCl}_2$. A pesar de que n es generalmente de 3 por lo menos para los análogos lineales así como para los cíclicos, cierta proporción pequeña de la fracción lineal puede contener componentes en los cuales n sea inferior a 3.

20.

El cloroéster se condensa con eliminación de haluro de alquilo. En un simple ejemplo de la invención, la auto-con-



densación de un cloroéster trimérico se traduce en mezclas de productos pudiéndose representar uno de los miembros por la estructura general:



5. en la que R se define como anteriormente. Las composiciones reales son con frecuencia mezclas de materiales lineales y cíclicos que incluyen tetrámeros y polímeros cíclicos superiores. Ya se sabe que a las temperaturas utilizadas en el presente proceso, se obtiene la transposición térmica alcoxi-
10. fosfazeno-oxofosfazeno. Parte del éster presente en los productos del procedimiento de la invención puede ser de esta última estructura. La transposición es descrita por Records of Chemical Progress, Vol. 28, 1967, páginas 243-258, "The Phosphazenes".
15. La reacción entre los grupos alquilo y haluro de fósforo, con eliminación de haluro de alquilo, puede proceder con o sin disolvente. La relación relativa entre grupos alquilo y haluro de fósforo puede variar ampliamente debido a las muchas opciones disponibles de reactantes. En la práctica,
20. las relaciones de los reactantes están limitadas puesto que las composiciones preferidas retienen de 3 a 10 % de cloro.
- La relación entre los grupos alquilo y haluro pro-

417955

- 8 -



5. cede a 100 - 250°C aproximadamente, con una variabilidad considerable en la reactividad del componente haluro. La reacción puede efectuarse discontinua o continuamente. Las velocidades de reacción son lentas en el extremo inferior de la gama de temperatura; las reacciones de decoloración y de descomposición competitiva tienden a producirse en el extremo superior de dicha gama. Por consiguiente, la gama preferida de temperaturas es de 130 a 220°C.

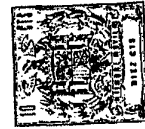
10. La dependencia térmica de la velocidad de reacción para eliminar el cloruro de alquilo fué observada en los ejemplos para la gama de temperaturas de 150 - 220°C, cuyos ejemplos utilizan cloruro de fosfonitrilo cíclico para formar los cloroésteres. Cuando se empleó un cloruro fosfonitrílico conteniendo 23 % de materiales no cíclicos, cloruro fosfonitrílico lineal, para preparar el cloroéster, se observó la elevación de la velocidad de reacción en la condensación térmica.

15. El examen de los ejemplos 1 a 6 demuestra que la reacción parece que ha ocurrido en menos tiempo que el intervalo de tiempo esperado al utilizar temperaturas superiores, lo cual indica una velocidad de reacción acelerada debido a la inclusión

20. de cloruro fosfonitrílico no cíclico en la preparación de los cloroésteres. De este modo, es preferible emplear como material de partida cloruros fosfonitrílicos poliméricos que contengan de 10 a 80 % aproximadamente de polímeros lineales,

25. estando constituido el resto del material de partida por polímeros cíclicos.

30. A medida que avanza la reacción entre los grupos alquilo y haluro, se elimina cloruro de alquilo de bajo punto de ebullición. Para promover la separación del cloruro de alquilo se prefiere el empleo de la presión atmosférica o de



una presión reducida del orden de 5 a 760 mm de mercurio. Se prefieren las presiones subatmosféricas puesto que las mismas limitan la decoloración del producto.

5. En función de la elección de los reactantes, el tiempo de condensación varía generalmente desde unos cuantos minutos, aproximadamente de 5 a 10, hasta 12 horas, en la gama preferida de temperaturas. La condensación avanza más rápidamente a las temperaturas superiores junto con cierta decoloración. Las condiciones óptimas de tiempo-temperatura deben ser encontradas para cada composición de cloroéster. El tiempo puede prolongarse adicionalmente en el caso de que se desee un contenido en halógeno particularmente bajo o una viscosidad más elevada.

10. La reacción puede efectuarse en disolventes (dilu-
yentes) inertes, con preferencia elegidos para refluir a la temperatura de reacción deseada, por ejemplo, octano o clorobenceno. Se desea un disolvente a partir del cual pueda separarse fácilmente el cloruro de alquilo subproducto. Cuando se elige un disolvente de bajo punto de ebullición, se utiliza
15. presión suficiente para conseguir una temperatura deseada de reacción. Cuando la reacción se efectúa sin disolvente, es conveniente pasar una corriente lenta de gas inerte, tal como nitrógeno, a través de la mezcla de reacción para barrer el cloruro de alquilo. El grado de reacción puede ser monitori-
20. zado midiendo el cloruro de alquilo desarrollado o por análisis del cloruro residual.

25. No se requiere ninguna instalación especial. Puede aplicarse un reactor convencional equipado con dispositivos de dosificación, agitación, calentamiento, refrigeración, re-
30. flujo y destilación.

7953

- 10 -



5. Aunque la reacción procede sin catalizador, la velocidad de reacción se incrementa materialmente por la presencia de un catalizador. El empleo de un catalizador, tal como cobre, reduce el tiempo y temperatura requeridos y disminuye el grado de decoloración y reacciones de descomposición.

10. La cantidad de ignífugo de esta invención dispersado en celulosa regenerada (rayón) depende de si se quiere proporcionar un equilibrio adecuado entre la ignifugacidad y las propiedades de la fibra. Las cantidades útiles del ignífugo pueden variar desde 1 a 25 % aproximadamente y con preferencia desde 2 a 18 %, basado en el peso del filamento.

15. Los compuestos ignífugos de esta invención se incorporan en los filamentos de celulosa regenerada mediante cualquiera de los métodos conocidos para preparar dichos filamentos. A pesar de que se prefiere el método viscosa, los compuestos ignífugos pueden ser incorporados en soluciones celulósicas, e hilarse a filamentos. De este modo, pueden emplearse el método de cupramonio y la desesterificación de un éster de celulosa para preparar filamentos de celulosa regenerada que poseen, incorporados en los mismos, los compuestos de propiedades ignífugas.

20. Una versión de esta invención comprende la incorporación del fosfazeno polimérico, líquido, antes descrito, en una solución de viscosa y la hilatura de la viscosa en forma de uno o más filamentos en un medio coagulante y regenerante.

25. Los filamentos formados son tratados a continuación empleando técnicas de sobra conocidas en el campo del rayón, para proporcionar filamentos, fibras e hilos continuos, así como fibras cortadas. Estos pueden ser empleados para preparar cualquier artículo textil conocido en el cual sea deseable la pre-

30.



417955

sencia de la propiedad de ignifugacidad.

Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente la invención. Todas las proporciones indicadas en los ejemplos y en la memoria se expresan en peso a menos que se especifique lo contrario.

5.

EJEMPLO 1

Se forma una suspensión de propóxido sódico en 5,2 litros de xileno mezclados, cargando 1.140 ml de n-propanol en 308 g (13,4 moles) de sodio fundido y agitado, a 110-115°C.

10.

La reacción se completa agitando a reflujo durante $\frac{1}{2}$ hora más. Se prepara un cloroéster cargando un exceso estequiométrico del 19,3 % (928 g, 8 moles) de cloruro fosfonitrílico cíclico en clorobenceno disolvente, a la suspensión de propóxido, a la temperatura de reflujo. El cloroéster se forma en 3 horas.

15.

El cloroéster se aísla por lavado con agua de la mezcla de reacción enfriada y concentración de la capa orgánica in vacuo (85°, 16 torr). El cloroéster se calienta entonces en un matríz rotativo a 200°C, 18 torr, durante 12 minutos. A continuación se indican los análisis de cloroésteres precursores

20.

(A) y de producto termicamente tratado (B).

	<u>Análisis</u>	<u>(A)</u>	<u>(B)</u>
	Carbono	38,03	37,85
	Hidrógeno	7,62	7,22
	Nitrógeno	8,49	10,12
25.	Fósforo	20,90	22,96
	Cloro	6,44	1,98
	Peso molecular	630	1020
	Índice de acidez	6,7	14
	Viscosidad a 25°C	220cs	2500cs
30.	Índice de refracción a 25°C	1,4669	1,4755

417955

- 12 -

EJEMPLO 2

Se repite el Ejemplo 1, excepto que el tratamiento térmico del cloroéster se efectúa a 170 - 180°C, 19 torr, durante 55 minutos. A continuación se indica los análisis del éster antes (A) y después (B) del tratamiento térmico.

	<u>Análisis</u>	<u>(A)</u>	<u>(B)</u>
5.	Carbono	38,97	38,02
	Hidrógeno	7,61	7,33
	Nitrógeno	8,61	9,60
10.	Fósforo	19,73	21,31
	Cloro	6,34	2,45
	Peso molecular	640	1210
	Índice de acidez	3,6	8,3
	Índice de refracción a 23°C	1,4676	1,4745
15.	Viscosidad a 25°C	53cs	6800cs

EJEMPLO 3

Se repite el Ejemplo 1 excepto que el tratamiento térmico se realiza a 150°C, 16 torr, durante 10 horas y media. A continuación se indican los análisis del producto, los valores entre paréntesis corresponden al cloroéster sin tratar.

	<u>Análisis</u>		
20.	Carbono	37,85	(38,3)
	Hidrógeno	7,30	(7,5)
	Nitrógeno	10,09	(9,1)
25.	Fósforo	22,21	(20,67)
	Cloro	0,97	(6,57)
	Peso molecular	984	621
	Índice de acidez	8,5	(6,6)
	Viscosidad a 25°C	24.000cs	80
30.	Índice de refracción a 29°C	1,4743	(1,4655 a 26°C)

417955
EJEMPLO 4



Se repite el Ejemplo 1 excepto que el tratamiento térmico se realiza a 220°C, 15 torr, durante 8 minutos. Se muestra a continuación el análisis del producto. Los valores entre paréntesis corresponden al cloroéster sin tratar.

5.

Análisis

	Carbono	38,46	(40,07)
	Hidrógeno	7,39	(7,32)
	Nitrógeno	9,86	(9,06)
10.	Fósforo	22,85	(20,69)
	Cloro	0,55	(3,54)
	Peso molecular	923	(612)
	Índice de acidez	13,4	(14,7)
	Viscosidad a 25°	6993cs	(44,2)
15.	Índice de refracción a 21°	1,4748	(1,4645)

El producto que contiene fósforo fué evaluado con respecto a su efecto ignífugo, en hilo de rayón producido a partir de una viscosa formadora de filamentos que comprende 8,6 % en peso de celulosa, 6,2 % en peso de hidróxido sódico y 33 % de disulfuro de carbono, basado en el peso de la celulosa, y teniendo una viscosidad de hilatura de 6.000 centipoises a 18°C. El compuesto ignífugo fosforado fué inyectado en la corriente de viscosa en la proporción deseada, en base al peso de la celulosa en la viscosa, y la mezcla de viscosa se pasó a través de un mezclador de elevado esfuerzo cortante. Esto proporcionó una viscosa que poseía, dispersado en la misma, el ignífugo en forma de finas partículas líquidas de un tamaño de 1 a 10 micras.

La viscosa fué hilada en un baño de hilatura ácido, acuoso, convencional, que comprendía 9,8 % en peso de ácido

30.

417955

- 14 -



5. sulfúrico, 3 % en peso de sulfato de zinc y 17,5 % en peso de sulfato sódico, a una temperatura del baño de 50°C. El hilo fué estirado en húmedo en un 35 % aproximadamente de su longitud original. Los hilos que tenían un denier de 240 y 40 filamentos fueron procesados pasándolos a través de una serie de baños que incluían lavado con agua, desulfuración, blanqueo, blanqueo ácido, anticloro y de acabado de suavidad. Los hilos fueron secados, transferidos a envases y por último tejidos por punto para formar géneros de punto circular. Los hilos
10. de celulosa regenerada preparados de este modo estaban constituidos por filamentos individuales que poseían finas partículas líquidas de ignífugo atrapadas en la matriz de celulosa. El género retuvo un 15 % en peso del fosfazeno, encontrándose que dicho género era resistente al fuego.

15.

EJEMPLO 5

- La preparación del ejemplo 1 fué modificada empleando un cloruro fosfonitrílico polimérico que contenía 23 % de clorofosfazenos (no cíclicos) insolubles en hexano, estando constituido el resto por material cíclico. El tratamiento
20. térmico se efectuó a 150°C, 22 torr, durante 7 horas y media. A continuación se indica el análisis del producto. Los valores entre paréntesis corresponden al cloroéster sin tratar.

		<u>Análisis</u>	
	Carbono	39,23	(40,30)
25.	Hidrógeno	7,83	(8,15)
	Nitrógeno	9,79	(9,34)
	Fósforo	21,53	(19,75)
	Cloro	1,28	(4,89)
	Peso molecular	980	(683)
30.	Índice de acidez	6,7	(4,6)

Análisis (Continuación)

Viscosidad a 25°	4.000cs	(320cs)
Indice de refracción a 30°	1,4692	(1,4626 a 28°)

EJEMPLO 6

5. La preparación del ejemplo 1 fué modificada empleando un cloruro fosfonitrílico polimérico que contenía 64,2 % de clorofosfazenos (no cíclicos) insolubles en hexano. El tratamiento térmico fué efectuado a 140 - 150°C, 22 torr, durante 65 minutos. A continuación se indica el análisis del producto. Los valores entre paréntesis corresponden al cloroéster sin tratar.

<u>Análisis</u>		
15.	Carbono	37,32 (39,1)
	Hidrógeno	7,29 (8,03)
	Nitrógeno	8,75 (7,87)
	Fósforo	22,15 (20,12)
	Cloro	1,64 (5,9)
	Peso molecular	985 593
	Indice de acidez	18,6 (14,5)
20.	Viscosidad a 25°	10.000 43
	Indice de refracción a 25°	1,4715 (1,4648 a 20°)

N O T A

=====

25. 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 Norteamérica con el No. de Ser. 281.318 de 17 de agosto de
30. 1.972, 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 PRODUCIR UN FOSFAZENO POLIMÉRICO; caracterizándose por lo siguiente:

5.

1.- Procedimiento para producir un fosfazeno polimérico, caracterizado porque comprende las etapas (1) reaccionar un cloruro fosfonitrílico con un alcóxido metálico o un alcohol, en presencia de un aceptor de ácido, siendo la porción alquilo del alcohol o alcóxido un radical de 1 a 12 átomos de carbono, para producir un éster de fosfazeno clorado que contiene de 1 a 15 % en peso de cloro sin reaccionar, basado en el peso del cloroéster y, (2) calentar el cloroéster a una temperatura de aproximadamente 100 - 250°C, para producir un éster de fosfazeno polimérico, condensado, de peso molecular incrementado.

10.

15.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el cloruro fosfonitrílico es una mezcla de polímeros lineales.

20.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el cloruro fosfonitrílico es una mezcla de polímeros cíclicos.

25.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el cloruro fosfonitrílico es una mezcla de polímeros cíclicos y lineales.

30.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el éster clorofosfonitrílico se calienta a una temperatura de 130 a 220°C aproximadamente para producir el producto fosfazeno polimérico condensado de peso molecular incrementado.

17



417955

- 5. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el cloroéster se calienta bajo vacío para facilitar la eliminación de cloruro de alquilo subproducto.
 - 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el cloruro fosfonitrílico se añade al alcóxido para producir el cloroéster.
 - 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el alcóxido se añade al cloruro fosfonitrílico para producir el cloroéster.
 - 10. 9.- Procedimiento para producir un fosfazeno polimérico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.
- Esta Memoria consta de 17 hojas escritas a máquina por una sola cara.

15.

Madrid, 17 AGO. 1973
 FMC CORPORATION.

I. GOMEZ ACEBO Y MODER
 p. p. Firmados L. García Fernández

