

CAS 10/72



Int. Cl.º: <u>E08G</u>

418434

418434

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

por "METODO DE PREPARAR UNA RESINA EPOXI-NOVOLACA SOLIDA"
a favor de la firma italiana SOCIETA ITALIANA RESINE S.I.R.
S.p.A., residente en MILAN (Italia) Via Grazioli 33.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Extracto de la invención

- Procedimiento para la producción de resinas epoxi-novolacas sólidas que tienen un contenido elevado de grupos de epóxido al adicionar una base inorgánica, preferentemente hidróxido de sodio, en una cantidad de aproximadamente 2 a
5. 10% en peso de la cantidad total de la base así utilizada a una resina fenólica de novolaca fundida que tiene un peso molecular medio de aproximadamente 500 a 650 y que contiene aproximadamente de 5 a 6 grupos fenólicos por molécula, a aproximadamente de 80 a 100°C, correspondiendo la cantidad
10. total de la base así utilizada a aproximadamente 0,9 a 1,1

418434



- equivalentes de base por equivalente molar de los grupos de hidroxilo fenólicos en la resina fenólica de novolaca, adicionar una epihalohidrina a la mezcla de reacción obtenida en el curso de por lo menos aproximadamente 2 horas a temperaturas de aproximadamente 80 a 100°C en una cantidad de aproximadamente 3 6 moles por equivalente molar de grupos de hidroxilo fenólicos en la resina fenólica de novolaca, adicionar el resto de la base inorgánica a la mezcla de reacción obtenida en el curso de por lo menos aproximadamente 3 horas a
5. temperatura de aproximadamente 85 a 110°C, y separar la resina epoxi-novolaca sólida de la mezcla de reacción obtenida.
10. La invención se refiere a un procedimiento para la producción de resinas epoxi-novolacas que tienen propiedades mejoradas. En particular, la invención se refiere a un procedimiento para la producción de resinas epoxi-novolacas sólidas que tienen un contenido elevado de grupos de epóxido, que son apropiados para la producción de composiciones de revestimiento, adhesivos, resinas de colada, materiales laminados, y composiciones de moldeo.
15. La reacción de las resinas fenólicas de novolaca con los compuestos que introducen grupos epóxidos, por ejemplo epihalohidrininas, tal como epiclorhidrina o 3-cloro-1,2-epoxibutano, en presencia de un aceptor de haluro de hidrógeno, por ejemplo una base inorgánica, ya es conocida.
20. Las resinas epoxi-novolacas, es decir las resinas epóxidas de funcionalidad superior, se obtienen como productos; véase Methoden der Organischen Chemie (Hoube-Weyl), 4ª edición, volumen XIV/2 (1963), págs. 472 a 473. Estas resinas epóxidas pueden convertirse en productos de alto peso molecu-
- 25.



lar con agentes curantes. Las sustancias que se pueden utilizar como agentes curantes, son compuestos que pueden reaccionar con grupos epóxidos, tal como aminas, anhídridos de ácidos dicarboxílicos, o poliamidas; véase Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), 4ª edición, volumen XIV/2 (1963), páginas 499 a 532.

5. En la introducción de compuestos que contienen grupos epóxidos o que proporcionan grupos epóxidos en resinas fenólicas de novolaca, particularmente en resinas de novolaca que tienen un contenido elevado de grupos de hidroxilo fenólicos, es difícil alcanzar eterificación completa o substancialmente completa de los grupos de hidroxilo fenólicos y la conversión en grupos que contienen epóxido. En los métodos conocidos para la conversión de los grupos de hidroxilo fenólicos en grupos que contienen epóxidos, por consiguiente, el compuesto que introduce los grupos de epóxido se utiliza en exceso y bajo condiciones reaccionales vigorosas, particularmente con respecto al tiempo de reacción y a la temperatura de reacción. Sin embargo, este procedimiento no conduce a resultados enteramente satisfactorios. Por ejemplo, el uso de temperaturas elevadas por largos tiempos es desventajoso, ya que se verifican reacciones secundarias que conducen a un incremento en el peso molecular y en las reacciones con formación de enlaces transversales. Las reacciones secundarias son promovidas por el contenido considerable de grupos de hidroxilo fenólicos, y conducen últimamente a la gelificación de la mezcla de reacción.

20. El propósito de la invención es por consiguiente proporcionar un procedimiento sencillo y económico para la pro-

418434

-3-



ducción de resinas epoxi-novolacas sólidas caracterizadas por un contenido elevado de grupos de epóxido y un contenido bajo de grupos de hidroxilo fenólicos.

El objeto de la invención es así un procedimiento para

5. la producción de resinas epoxi-novolacas sólidas por reacción de resinas fenólicas de novolaca con una epihalohidrina en presencia de una base inorgánica, caracterizado en que
 - a) la base inorgánica se adiciona en una cantidad de aproximadamente 2 a 10% en peso de la cantidad total de base a ser utilizada a una resina fenólica de novolaca fundida que tiene un peso molecular medio de aproximadamente 500 a 650 y contiene aproximadamente 5 a 6 grupos de hidroxilo fenólicos por molécula a aproximadamente 80 a 100°C, correspondiendo la cantidad total de base a ser utilizada a aproximadamente 0,9 a 1,1 equivalentes de base por equivalente molar de grupos de hidroxilo fenólicos en la resina fenólica de novolaca,
 - b) la epihalohidrina se adiciona a la mezcla de reacción obtenida de acuerdo con a) en el curso de por lo menos aproximadamente 2 horas a temperaturas de aproximadamente 80 a 100°C en una cantidad de aproximadamente 3 a 6 moles por equivalente molar de grupos de hidroxilo fenólicos en la resina fenólica de novolaca,
 - c) el resto de la base inorgánica se adiciona a la mezcla de reacción obtenida de acuerdo con b) en el curso de por lo menos aproximadamente 3 horas a temperaturas de aproximadamente 85 a 100°C, y
 - d) la resina epoxi-novolaca sólida se separa a partir de la mezcla de reacción obtenida de acuerdo con c).
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

418434

23



5. El procedimiento de la invención difiere de los procedimientos conocidos para la producción de resinas epoxi-novolaca en que la base inorgánica que actúa como el aceptor de haluro de hidrógeno se adiciona a la resina fenólica de novolaca en cantidades medidas y en dos etapas separadas.

10. Se puede utilizar como la base inorgánica un hidróxido, óxido, o carbonato acuoso soluble de metal alcalino o alcalino-térreo. Se utiliza de preferencia hidróxido de sodio. La base inorgánica se utiliza de preferencia en la forma de una solución acuosa. La concentración de la base orgánica en la solución acuosa no es particularmente crítica. Se obtienen buenos resultados con una solución de hidróxido de sodio aproximadamente al 50% en peso. También se puede utilizar hidróxido de potasio, pero es más caro.

15. Se puede utilizar como la epihalohidrina, cualquier halohidrina común. Se prefiere particularmente la epiclorhidrina.

20. Ahora se ha encontrado que los grupos de hidroxilo fenólicos de la resina fenólica de novolaca pueden eterificarse en forma prácticamente completa y convertirse en resinas epoxi-novolacas sin reacciones laterales mediante el procedimiento de la invención bajo las condiciones siguientes.

25. Las resinas fenólicas de novolaca utilizadas como el material de partida se preparan en una forma conocida por condensación de fenol con formaldehído en una relación molar de aproximadamente 1,18:1 a 1,3:1 en presencia de un ácido inorgánico u orgánico, tal como ácido clorhídrico, ácido fórmico, ácido salicílico, ácido oxálico, ácido acético, o ácido fosfórico, en calidad de catalizador; véase Methoden der Orga-

418434

-3



nischen Chemie (Houben-Weyl), 4^a edición, volumen XIV/2 (1963), páginas 201 a 209. El peso molecular de las resinas fenólicas de novolaca utilizadas en el procedimiento de la invención es aproximadamente de 500 a 650, de preferencia aproximadamente de 600 a 650. Tienen preferencia un punto de fusión o intervalo de fusión de aproximadamente 60 a 70°C.

5.

La introducción de los grupos de epóxido en las resinas fenólicas de novolaca mediante el procedimiento de la invención se realiza a temperaturas por encima del punto de fusión de las resinas fenólicas de novolaca con un exceso de epihalohidrina y en presencia de la base inorgánica en calidad de aceptor de haluro de hidrógeno. La base inorgánica se adiciona en cantidades medidas en dos etapas separadas del procedimiento. La epihalohidrina utilizada es de preferencia epiclorhidrina. La relación molar de epihalohidrina por equivalente molar de grupos de hidroxilo fenólicos en la resina fenólica de novolaca es aproximadamente de 3:1 a 6:1, de preferencia aproximadamente 5:1.

10.

15.

En el procedimiento de la invención, la resina fenólica de novolaca se deja reaccionar primero con parte de la base inorgánica, siendo esta parte a lo sumo aproximadamente del 10%, de preferencia de un 3 a 6%, de la cantidad total de base a ser utilizada. Por otra parte, no es aconsejable utilizar menos del 2% aproximadamente, ya que las ventajas características del procedimiento de la invención no pueden entonces obtenerse. Esta etapa del procedimiento se realiza por encima del punto de fusión de la resina de novolaca, de preferencia a aproximadamente 80 a 100°C.

20.

25.

Los compuestos para la introducción de los grupos de epó-

418434

-3



- xido, de preferencia epíclorhidrina, se adicionan a la mezcla de reacción tratada, como se ha descrito anteriormente en el curso de por lo menos unas dos horas con agitación, manteniéndose una temperatura de aproximadamente 80 a 100°C. La cantidad de epíclorhidrina utilizada está de preferencia dentro del intervalo indicado anteriormente. Se utilizan de preferencia aproximadamente 5 moles de epíclorhidrina por equivalente molar de grupos de hidroxilo fenólicos en la resina nólica de novolaca.
- 5.
10. El resto de la base inorgánica se adiciona finalmente a la mezcla de reacción en porciones en el curso de por lo menos aproximadamente 3 horas. La base inorgánica se adiciona en una cantidad tal que la cantidad total es aproximadamente 0,9 a 1,1 moles de base inorgánica por equivalente molar de grupos de hidroxilo fenólicos en la resina fenólica de novolaca.
15. La base inorgánica preferida para utilizar en esta etapa es de nuevo hidróxido de sodio, que se adiciona de preferencia continuamente a la mezcla de reacción en la forma de una solución acuosa. La reacción en esta etapa se realiza a temperaturas de aproximadamente 85 a 110°C. La mezcla de reacción se calienta a punto de ebullición, y se destila agua de la mezcla de reacción junto con la epihalohidrina, con lo que se forma una mezcla azeotrópica.
- 20.
25. Tras la adición completa de la base inorgánica a la mezcla de reacción, se mantienen las condiciones reaccionales anteriores por aproximadamente 30 a 60 minutos ulteriores. Al propio tiempo, la epihalohidrina no reaccionada se destila bajo presión reducida y con una temperatura de a lo sumo 150° en el recipiente de reacción. El producto de reacción

418434 -3



se enfria finalmente. La resina epoxida de novolaca obtenida se disuelve de preferencia en un disolvente orgánico. Disolventes particularmente preferidos para este propósito son la metilisobutilcetona y el éter monobutílico de dietilenglicol. La solución resultante de la resina epoxi-novolaca se lava luego con agua para eliminar las sales haluro-inorgánicas, que son subproductos del procedimiento. Se separa la fase orgánica, se seca, se filtra, y se evapora para eliminar el disolvente.

10. El tratamiento bajo las condiciones indicadas anteriores proporciona resinas epoxi-novolaca sólidas y claramente transparentes que tienen las propiedades típicas siguientes:

	Color (número de Gardner)	2 a 3
	Punto de fusión	50 a 60°C
15.	Peso molecular medio	820 a 870
	Peso de equivalente epóxido	230 a 250
	Viscosidad	140 a 170 centipoises (medida a 25°C en solución al 40% de éter monobutílico de dietilenglicol).

20. Las resinas epoxi-novolaca preparadas por el procedimiento de la invención son muy fácilmente solubles en disolventes orgánicos.

25. La invención se ilustra ulteriormente por los siguientes ejemplos no limitativos. La viscosidad de las resinas epoxi-novolacas obtenidas se miden a 25°C en una solución al 40% en peso de éter monobutílico de dietilenglicol.

Ejemplo 1

Un matraz provisto de agitador, condensador por reflujo,

418434-3 SE



termómetro y un tubo de entrada de gas para un gas inerte se carga con 500 partes en peso de una resina fenólica de novolaca que tiene las propiedades siguientes:

- | | | |
|----|--|-----------|
| | Peso molecular medio | 620 |
| 5. | Punto de fusión | 65 a 70°C |
| | Número medio de grupos de hidroxilo por molécula | 6 |

La resina fenólica de novolaca se obtiene en forma conocida por condensación de fenol y formaldehído en una relación molar de 1,1:1 y en presencia de ácido oxálico como catalizador.

10. La resina fenólica de novolaca se funde y calienta a 100°C. En el curso de unos 5 minutos, se adicionan a la masa fundida con agitación 11,2 partes en peso de una solución acuosa al 50% de hidróxido de sodio. Luego se adicionan 2200 partes en peso de epíclorhidrina a la mezcla de reacción en el curso de unas 2 horas con mantenimiento de una temperatura de 95 a 98°C. Finalmente se adicionan 340 g de una solución acuosa al 50% de hidróxido de sodio a la mezcla de reacción
15. en el curso de unas 3 horas con mantenimiento de una temperatura de 95 a 100°C. Al propio tiempo, se destila continuamente de la mezcla de reacción una mezcla azeotrópica de agua y epíclorhidrina. Cuando la adición de la solución de hidróxido de sodio se completa, se destila la epíclorhidrina no reaccionada bajo presión reducida a una temperatura de a lo sumo
20. 150°C en el matraz. Al producto de reacción resultante se adicionan 700 partes en peso de metilisobutilcetona y 320 partes en peso de agua y se mezcla a fondo. La mezcla y la decantación se realizan a una temperatura de unos 80°C. La fase or-
- 25.

418434-3



gánica se separa de la fase acuosa mientras está aún caliente y se filtra, y el disolvente se destila bajo presión reducida hasta una temperatura interna de 160°C. Se obtienen 680 partes en peso de resina epoxi-novolaca que tienen las propiedades siguientes:

5.

Punto de fusión	50 a 54°C
Peso de equivalente epóxido	230
Viscosidad	150 centipoisses
Color (número de Gardner)	2 a 3.

10.

Para comparación, el matraz utilizado en el ejemplo 1 se carga con 730 partes en peso de la resina fenólica de novolaca descrita en el ejemplo 1. La resina se funde, se calienta a 100°C y se mezcla con 94 partes en peso de una solución acuosa al 50% de hidróxido de sodio y 3240 partes en peso de

15.

epiclorhidrina. Luego se adicionan a la mezcla de reacción 420 partes en peso de una solución acuosa al 50% de hidróxido de sodio. Los tiempos y temperaturas indicados en el ejemplo 1 se utilizan para las adiciones. Se destila la epiclorhidrina en exceso de la mezcla de reacción resultante bajo

20.

presión reducida hasta una temperatura interna de 150°C. El residuo se mezcla con 1040 partes en peso de metilisobutilcetona y 470 partes en peso de agua. Luego se separan las fases por decantación a 80°C. La fase orgánica se filtra y se destila la metilisobutilcetona. Se obtienen 750 partes en peso

25.

de resina epoxi-novolaca que tiene las propiedades siguientes:

Punto de fusión	56 a 60°C
Peso de equivalente epóxido	330
Viscosidad	400 centipoisses

418434 -3 SEP



Ejemplo 2

5. El matraz utilizado en el ejemplo 1 se carga con 400 partes en peso de la resina fenólica de novolaca descrita en el ejemplo 1. La resina se funde, se calienta a 100°C, y se mezcla con 19 partes en peso de una solución acuosa al 50% de hidróxido de sodio, 1760 partes en peso de epíclorhidrina y finalmente 260 partes en peso de solución acuosa al 50% de hidróxido de sodio. Los tiempos y las temperaturas indicados en el ejemplo 1 se utilizan para las adiciones. 10. Tras eliminación del exceso de epíclorhidrina por destilación, se mezclan la mezcla de reacción con 580 partes en peso de metilisobutilcetona y 250 partes en peso de agua. La fase orgánica se separa y se filtra, y el disolvente se destila bajo presión reducida bajo las condiciones indicadas en el ejemplo 1. 15. La resina epoxi-novolaca se obtiene como un producto sólido claramente transparente que tiene las propiedades siguientes:

Punto de fusión	55 a 60°C
Peso de equivalente epóxido	250
Viscosidad	170 centipoisses

20. Las resinas epoxi-novolaca preparadas de acuerdo con los ejemplos 1 y 2 pueden curarse con la ayuda de agentes de curado convencionales.

25. Se funden 100 partes en peso de la resina epoxi-novolaca, se calienta a 120°C, y se mezcla homogéneamente con 70 partes en peso de anhídrido ftálico. El tiempo de pastificación de esta mezcla es de aproximadamente 1 hora y el tiempo de curado es aproximadamente de 1,5 horas a 120°C.



418434⁻³ SET 1972

- Para comparación, el matraz utilizado en el ejemplo 1 carga con 600 partes en peso de la resina fenólica novolaca descrita en el ejemplo 1. La resina se funde, se calienta a 100°C y luego se mezcla con 2640 partes en peso de epíclorhidrina y 430 partes en peso de una solución acuosa al 50% de hidróxido de sodio. Los tiempos y las temperaturas indicados en el ejemplo 1 se utilizan para las adiciones. Se destila el exceso de epíclorhidrina de la mezcla de reacción bajo presión reducida hasta una temperatura interna de 150°C. Luego se mezcla el residuo con 870 partes en peso de metilisobutilcetona y 380 partes en peso de agua. Luego se separan las fases a 80°C. La fase orgánica se filtra, y el disolvente se destila del filtrado bajo presión reducida. Estas etapas se realizan bajo las condiciones descritas en el ejemplo 1. Se obtienen 400 partes en peso de resina epoxi-novolaca que tiene las propiedades siguientes:

Punto de fusión	60 a 65°C
Peso de equivalente epóxido	350
Viscosidad	450 centipoises

- La ventaja de las resinas epoxi-novolaca de la invención reside en su bajo peso de equivalente epóxido, expresado en gramos de resina grupo de epóxido. Esto significa un número elevado de grupos epóxidos por molécula, que son aprovechables para reacciones de reticulación. Una ventaja ulterior de las resinas es su baja viscosidad que facilita el revestimiento.

Ejemplo 3

a) Para preparar una composición de pintura se utiliza la

418434



resina epoxi-novolaca obtenida de acuerdo con el ejemplo 1.

- Se carga un molino de bolas con 54 partes en peso de bioxido de titanio (Kronos A S de Titan Ges.), 0,5 partes en peso de silicato magnésico, 20 partes en peso de la resina epoxi-novolaca del ejemplo 1 y 5 partes en peso de una mezcla de disolventes que consta de partes iguales en peso de éter monometílico de etilenglicol, alcohol de diacetona, éter monobutílico de etilenglicol y metiletiletetona. La resina epoxi-novolaca se utiliza como una solución al 60% en peso de metilisobutilcetona. Tras molido a fondo en el molino de bolas hasta que el pigmento es completamente dispersado, se adicionan 20 partes en peso de la resina epoxi-novolaca como una solución en metilisobutilcetona a la mezcla y se homogeneiza. La homogeneización se continua en el molino de bolas después de la adición ulterior de 60 partes en peso de la resina epoxi-novolaca en el mismo disolvente, 1,5 partes en peso de una resina de amina butilada (SIRAMIN 6150 de Società Italiana Resine S.I.R. S.p.A.) como una solución al 60% en peso en metilisobutilcetona y 1 parte en peso de un agente tensioactivo (Bayer A de Bayer AG) en una solución al 1% en peso de tolueno.

- A la mezcla homogénea así obtenida se adicionan 35 partes en peso de un aducto de epoxido-amina (EPOMIN 7052 de Società Italiana Resina S.I.R. S.p.A.) como una solución al 50% en metilisobutilcetona. Se ajusta la viscosidad de la mezcla a 100 centipoises, medida a 25°C en un vaso Ford número 4, con adición de 22 partes en peso de una mezcla de disolvente que consta de partes iguales en peso de éter monometílico de

418434



etilenglicol, alcohol de diacetona, éter monobutílico de etilenglicol y metiletiletona.

5. Después que se ha obtenido la homogeneización de la pintura, se aplica en un espesor de 250 micras en una placa de vidrio por medio de una cuchilla de revestimiento. La dureza de la película obtenida se mide por medio de un péndulo Albert-König. Se obtiene los resultados siguientes:

	<u>Tiempo</u>	<u>Dureza de la película</u>
10.	después de 24 horas	37 segundos
	después de 4 días	66 segundos
	después de 7 días	96 segundos
	después de 15 días	98 segundos

15. b) Se repite el procedimiento descrito en (a), utilizando sin embargo 63 partes en peso en lugar de 54 partes en peso de dióxido de titanio. El curado de la pintura se efectua en presencia de una resina de poliamida reactiva (SIRAMID 8421 De Societa Italiana Resina S.I.R. S.p.A.) en lugar de SIRAMIN 6150, que se adiciona en una cantidad de 30 partes en peso.

20. La dureza se mide como se ha descrito en (a). Se obtienen los resultados siguientes:

	<u>Tiempo</u>	<u>Dureza de la película</u>
25.	después de 24 horas	35 segundos
	después de 4 días	41 segundos
	después de 7 días	89 segundos
	después de 15 días	108 segundos

c) Las pinturas obtenidas de acuerdo con (a) y (b) se rocian en un grosor de 250 micras sobre láminas de metal lim-

418434 -3 SE



acuerde con la norma ASTM D-714 y se determina la formación de vejigas. Se obtienen los resultados siguientes:

- 5. pintura obtenida de acuerdo con (a) con ácido nítrico al 20% = 8D
- pintura obtenida de acuerdo con (a) con ácido acético al 10% = 4F
- pintura obtenida de acuerdo con (b) con ácido nítrico al 20% = 4D
- pintura obtenida de acuerdo con (b) con ácido acético al 10% = 2M

10. REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 29425-A/72 del 20 de Septiembre de 1972.

15. 1.- Método de preparar una resina epoxi-novolaca sólida caracterizado por las etapas de:

20. a) adicionar a una resina fenólica de novolaca fundida que tiene un peso molecular medio de 500 a 650 y que contiene de 5 a 6 grupos de hidroxilo fenólico por molécula a 80 - 100°C, una base inorgánica, de preferencia hidróxido de sodio en una cantidad de 2 a 10% en peso de la cantidad total de la base a ser utilizada, correspondiendo la cantidad de la base a ser utilizada de 0,9 a 1,1 equivalentes de base por equivalente molar de grupos de hidroxilo fenólicos en

25. la resina fenólica de novolaca,

b) adición a la mezcla de reacción obtenida de acuerdo con (a) en el curso de por lo menos 2 horas a temperaturas de 80 a 100°C, una epihalohidrina en una cantidad de 3 a 6 moles

418434

- 3 SET



por equivalente molar de grupos de hidroxilo fenólicos en la resina fenólica de novolaca,

5. c) adición a la mezcla de reacción obtenida de acuerdo con (b) en el curso de por lo menos 3 horas a una temperatura de 85 a 100°C el resto de la base inorgánica y

d) separación a partir de la mezcla de reacción obtenida de acuerdo con (c), de la resina epoxi-novolaca sólida.

10. 2.- Método, según la reivindicación 1, en el que la resina fenólica de novolaca en la etapa (a) se hace reaccionar con la base inorgánica, de preferencia hidróxido de sodio en una cantidad de aproximadamente 3 a 6% en peso de la cantidad total de la base a ser utilizada.

15. 3.- Método, según la reivindicación 1 ó 2, en el que se utilizan aproximadamente 5 moles de epíclorhidrina por equivalente molar de grupos de hidroxilo fenólicos de la resina fenólica de novolaca.

20. 4.- Método, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que se utiliza una resina fenólica de novolaca, que ha sido preparada por condensación de fenol con formaldehído en una relación molar de aproximadamente 1,18:1 a 1,3:1 en presencia de un ácido inorgánico u orgánico en calidad de catalizador.

25. 5.- Método de preparar una resina epoxi-novolaca sólida.

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 - 3 SET. 1973

fm.

p.a.

JAIME ISERN

p. p.

Firmado: JOSE F. NIETO