

435.631

PATENTE DE INVENCION

Ref: Le A 15 573-Sp.

Int. CIA.	D06L 3/12
-----------	-----------

Memoria Descriptiva

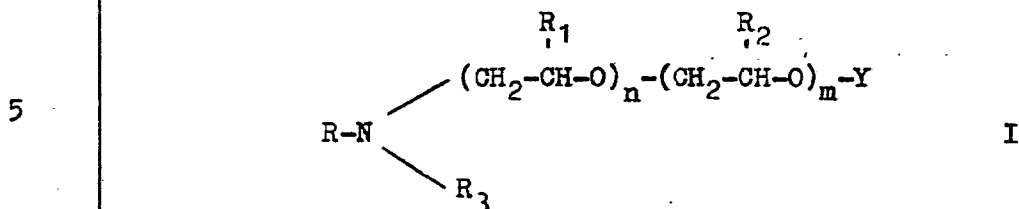
sobre:

Procedimiento para blanquear materiales fibrosos nitrogenados y celulósicos.

=====
Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

=====
El objeto de la invención es un procedimiento para blanquear materiales fibrosos nitrogenados y materiales fibrosos de celulosa, en presencia de productos de oxalquilación de aminas grasas que lleven
5 1 - 2 grupos SO_3M .

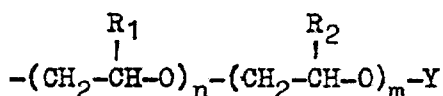
Bajo productos de oxalquilación de aminas grasas se entienden compuestos de fórmula



10 donde R significa un resto alquilo C₁₀-C₂₂ o un resto alqueno C₁₀-C₂₂, R₁ y R₂ independientes entre si significan hidrógeno o un grupo metilo, la suma n+m es un número de 4-100, especialmente un número de 20 a 60, Y significa un átomo de hidrógeno o un grupo -SO₃M, donde M representa H, un metal alcalino, alcalinoterreo o amonio, R₃ significa un resto alquilo C₁-C₄, la agrupación



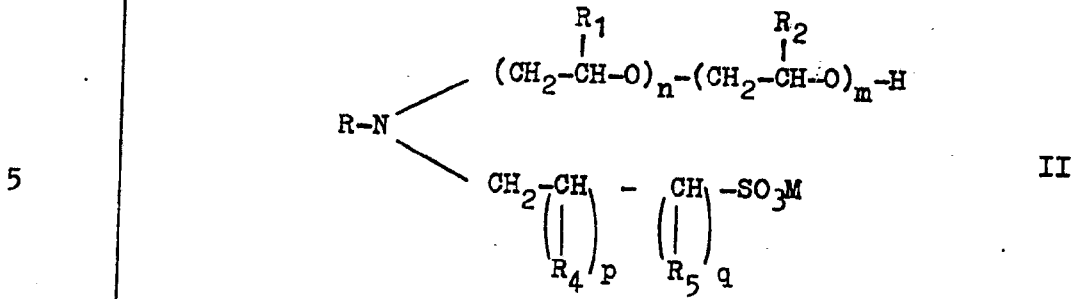
20 donde R₄ y R₅ independientes entre si significan hidrógeno o un grupo hidroxilo, y la suma p+q es un número de 1 a 3, ó la agrupación



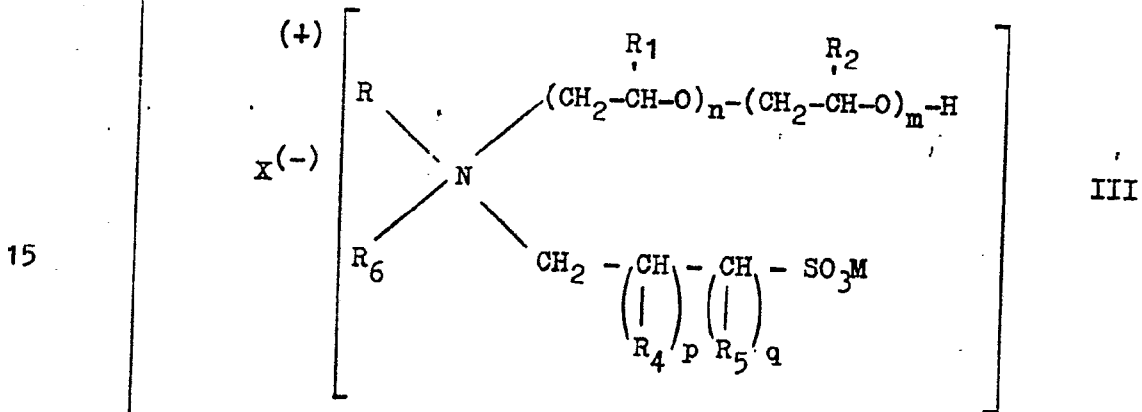
25 así como sus productos de cuaternización, bajo la condición de que por molécula estén contenidos 1 - 2 grupos SO₃M.

30 Los productos de cuaternización se obtienen en forma conocida a partir de los compuestos de fórmula I por reacción con los agentes de cuaternización usuales. Entre los compuestos de fórmula I se han acreditado especialmente aquellos de

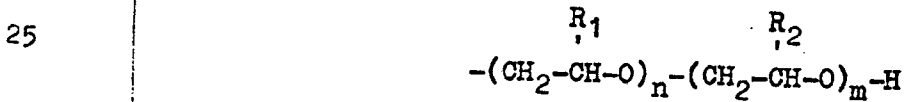
fórmula



10 y sus productos de cuaternización de fórmula



20 donde R, R₁, R₂, R₄, R₅, m, n, p, q y M tienen los significados arriba indicados y R₆ significa un grupo alquilo C₁-C₈ sustituido por un grupo hidroxilo o carbonamida, un resto bencilo o la agrupación



y X⁻ significa un anión.

30 Para R sean mencionados como restos alquilo C₁₀-C₂₂, por ejemplo, el resto dodecilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo y el resto docosilo, como restos alquenilo C₁₀-C₂₂

el resto tetradecenilo, hexadecenilo u octadecenilo.

5 Para M entran en consideración como átomos de metal alcalino, especialmente el átomo de sodio o de potasio, como átomo de metal alcalinoterreo el átomo de magnesio y de calcio y como grupos amonio el mismo grupo amonio y los grupos amonio derivados de la mono-, di- o trietanolamina.

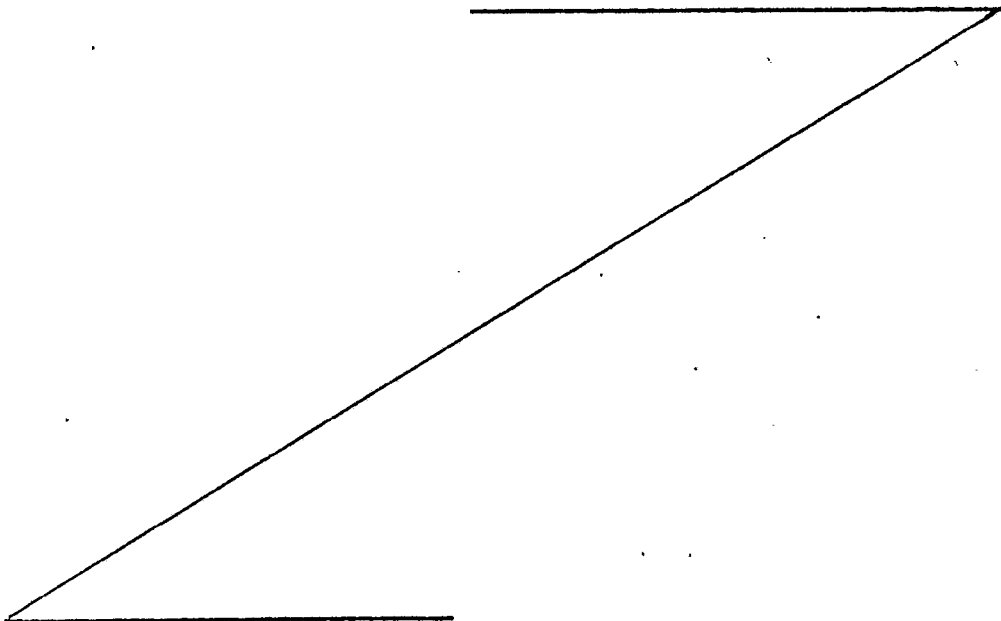
10 Para R_G sean mencionados, como restos alquilo C₁-C₈, en caso dado sustituidos por un grupo hidroxil o un grupo carbonamida, por ejemplo, el resto metilo, etilo, i-propilo, sec.butilo, el grupo carbonamidometilo, 2-hidroxietilo y el grupo 1-hidroxipropilo-(2).

15 Como anión X⁻ entran especialmente en consideración los iones haluro, tal como el ión cloruro, bromuro, los aniones de ésteres de ácido alquilsulfúrico ácidos, tales como el ión metilsulfato y etilsulfato, el ión ácido toluenosulfónico, el ión acetato y formiato.

20 Los productos de oxalquilación de fórmula I o bien sus productos de cuaternización se obtienen según distintas reacciones, en si conocidas, por ejemplo, por sulfatación de aminas grasas oxetiladas con ácido clorosulfónico, ácido sulfúrico o ácido amidosulfónico, empleándose, por mol de amina grasa etoxilada, 1 - 2 moles de agente de sulfatación y en caso dado cuaternizando a continuación el producto de sulfatación. Además se obtienen los ácidos N-alquil-aminoetanosulfónicos etoxilados, por ejemplo, haciendo reaccionar aminas grasas a 250°C con la sal sódica del ácido hidroxietanosulfónico y haciendo reaccionar la sal sódica del ácido N-alquil-aminoetanosulfónico obtenida, en forma conocida, con óxidos alquilénicos, tales como óxido etilénico o propilénico. El
25
30 producto de alcoxilación se puede cuaternizar a continuación

según procedimientos conocidos con agentes de cuaternización tales como haluros alquílicos, por ejemplo, ioduro metílico, bromuro isopropílico, cloroacetamida, 2-cloroetanol, ácido 2-cloroetanosulfónico, ácido 2-bromcetanosulfónico, ácido 3-cloro-2-hidroxiopropanosulfónico y cloruro bencílico, éster de ácido dialquilsulfúrico, por ejemplo, sulfato dimetílico u óxidos alquilénicos. Un procedimiento preferente para la obtención de los productos de cuaternización consiste en hacer reaccionar las aminas grasas o las aminas grasas N-alquílicas con óxidos alquilénicos y cuaternizar los productos de alcoxilación obtenidos a continuación por reacción con sales ácido halogenoalcansulfónicas, por ejemplo, la sal sódica del ácido cloroetanosulfónico, del ácido bromoetanosulfónico ó ácido 1-cloro-2-hidroxiopropanosulfónico. La obtención de los productos de oxalquilación cuaternizados de la N-alquiltaurina se describe, por ejemplo, en la patente belga 566 167.

Compuestos de fórmula (I) especialmente adecuados se indican en la tabla a continuación:

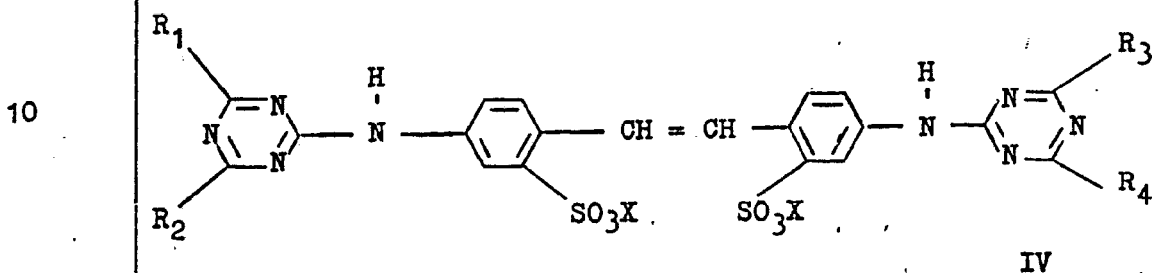


R	R ₃	R ₁	R ₂	n	m	Y	Cuaternizado con
C ₁₈ H ₃₇	-(CH ₂ -CH ₂ -O) ₁₇ -H	H	-	17	0	-SO ₃ H	-
C ₁₈ H ₃₇	-CH ₂ -CH ₂ -SO ₃ Na	H	-	30	0	H	-
C ₁₈ H ₃₇	-CH ₂ -CH ₂ -SO ₃ Na	H	-	60	0	H	-
C ₁₈ H ₃₇	-CH ₂ -CH ₂ -SO ₃ Na	H	-	30	0	H	Cl-CH ₂ -CH ₂ -OH
C ₁₈ H ₃₇	-(CH ₂ -CH ₂ -O) ₁₅ -H	H	-	15	0	H	Cl-CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ -SO ₃ Na
C ₁₂₋₁₆ H ₂₅₋₃₃	-(CH ₂ -CH ₂ -O) ₂₀ -(CH ₂ -CH(O) _{CH₃} -O) ₁₀ -H	H	-CH ₃	20	10	H	Cl-CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ -SO ₃ Na
C ₁₈ H ₃₇	-(CH ₂ -CH ₂ -O) ₂₀ -(CH ₂ -CH(O) _{CH₃} -O) ₁₅ -H	H	-CH ₃	20	15	H	Br-CH ₂ -CH ₂ -SO ₃ Na
C ₁₈ H ₃₅	-(CH ₂ -CH ₂ -O) ₃₀ -H	H	-	30	0	-SO ₃ H	Cl-CH ₂ -COONH ₂

R	R ₃	R ₁	R ₂	n
C ₁₈ H ₃₇	-(CH ₂ -CH ₂ -O) ₁₇ -H	H	-	17
C ₁₈ H ₃₇	-CH ₂ -CH ₂ -SO ₃ Na	H	-	30
C ₁₈ H ₃₇	-CH ₂ -CH ₂ -SO ₃ Na	H	-	60
C ₁₈ H ₃₇	-CH ₂ -CH ₂ -SO ₃ Na	H	-	30
C ₁₈ H ₃₇	-(CH ₂ -CH ₂ -O) ₁₅ -H	H	-	15
C ₁₂₋₁₆ H ₂₅₋₃₃	-(CH ₂ -CH ₂ -O) ₂₀ -(CH ₂ -CH(O) _{CH₃}) ₁₀ -H	H	-CH ₃	20
C ₁₈ H ₃₇	-(CH ₂ -CH ₂ -O) ₂₀ -(CH ₂ -CH(O) _{CH₃}) ₁₅ -H	H	-CH ₃	20
C ₁₈ H ₃₅	-(CH ₂ -CH ₂ -O) ₃₀ H	H	-	30

n	m	Y	Cuaternizado con
17	0	-SO ₃ H	-
30	0	H	-
60	0	H	-
30	0	H	Cl-CH ₂ -CH ₂ -OH
15	0	H	Cl-CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ -SO ₃ Na
20	10	H	Cl-CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ -SO ₃ Na
20	15	H	Br-CH ₂ -CH ₂ -SO ₃ Na
30	0	-SO ₃ H	Cl-CH ₂ -COONH ₂

Como blanqueadores entran en consideración los blanqueadores de la serie estilbeno que contienen grupos ácido sulfónico. De estos son de mencionar especialmente los derivados del ácido bistriazinil- y bistriazolil-amino-estilben-disulfónico y del ácido bisestilbendisulfónico. Como ejemplos de estos blanqueadores sean mencionados los compuestos de las siguientes fórmulas:



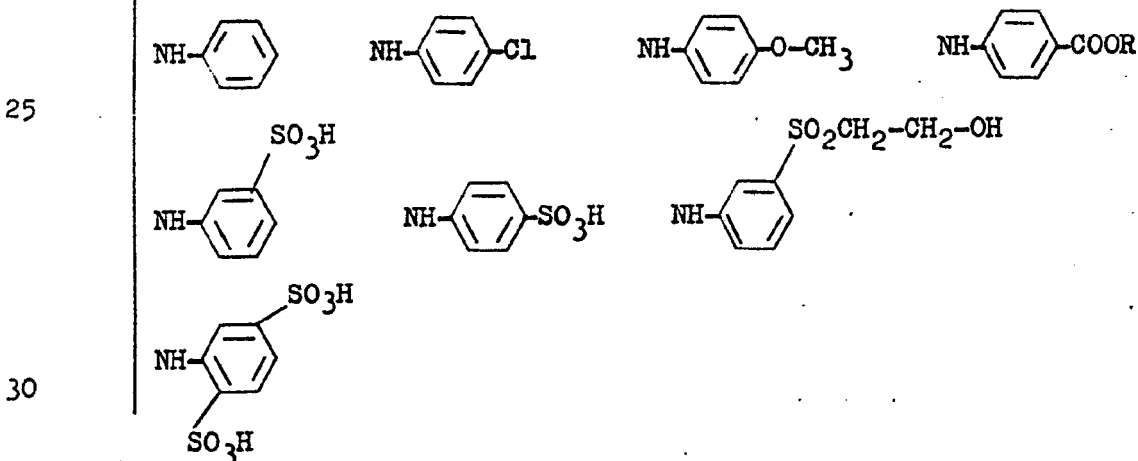
15 donde X significa H, alcali-térreo, amonio, hidroxialquilamónio y R₁, R₂, R₃ y R₄ significan

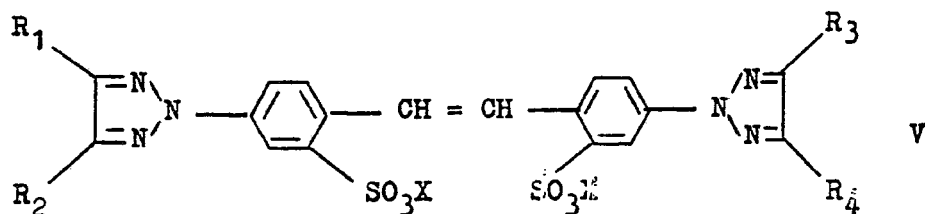
NH₂; NH-CH₃, NH-C₂H₅, N(CH₃)₂; N(C₂H₅)₂, NH-CH₂-CH₂-OH,

NH-CH₂-CH₂-CH₂-OH, N(CH₂-CH₂-OH)₂, N(CH₂-CH₂-CH₂-OH)₂,

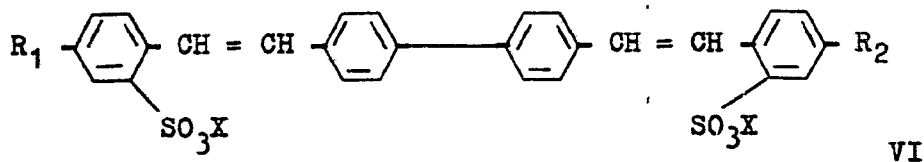
20 NCH₃-CH₂-CH₂OH, NH-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-OH, NH-CH₂-CH₂-SO₃H,

OH, OCH₃, OCH(CH₃)₂, O-CH₂-CH₂-O-CH₃,





10 donde X significa H, álcali, álcali-térreo, amonio, y R_1 , R_2 , R_3 y R_4 significan CH_3 , , ó R_1 con R_2 y R_3 con R_4 pueden estar unidos formando un anillo bencénico, así como



15 donde X significa H, álcali, álcali-térreo, amonio y R_1 , R_2 significan H, CH_3 , C_2H_5 .

20 El procedimiento de la presente invención para blanquear se puede realizar en forma continua o discontinua. Mediante adición de los compuestos I se aumenta considerablemente el máximo de blanco que se puede lograr con un blanqueador al emplearle según los procedimientos conocidos. Este hecho es especialmente ventajoso para los blanqueadores que según los métodos de aplicación sencillos, tales como el procedimiento de impregnación-secado, generalmente no alcanzan su blanco máximo ya que tienden en un enverdecimiento prematuro. Las tonalidades de blanco obtenidas se destacan, además, por un grado de blancura mejorado y brillo más alto.

25 Asimismo se ha descubierto que la adición de los compuestos I a las flotas de blanqueo da un efecto estabilizador a la solución de blanqueo en medio ácido y neutro, especial-

30

mente en presencia de sales tales como de la serie de las alcalinas o alcalino-térreas. Esta propiedad es de especial interés en los blanqueadores que son sensibles a las sales y/o formadores de durezas.

5 Asimismo permiten los productos I, en parte, el empleo de blanqueadores en medio ácido sin que se enturbie la flota, lo que es por ejemplo el caso en los blanqueadores de fórmula IV ($R_1, R_3 = \text{fenilamino}$, $R_2, R_4 = \text{amino}$) al blanquear poliamida bajo adición de hidrosulfito estabilizador.

10 Además se ha descubierto que los agentes auxiliares I son adecuados para la obtención de formulaciones líquidas de blanqueadores del tipo estilbeno que, en lugar de marcas pulverulentas, se pueden emplear el procedimiento de la presente invención.

15 Por la patente alemana 1 206 296 se conoce la obtención de blanqueadores de la serie ácido bis-triazinilamino-estilben-disulfónico como preparado líquido. Aquí se ponen por ejemplo las sales alcalinas de estos blanqueadores en solución acuosa mediante adición de un facilitador de la disolución orgánico fácilmente soluble en agua. Mediante el empleo de estos preparados líquidos sin embargo no se logra una mejora del grado de blancura.

20 Por las patentes británicas 986 338 y 1000 825 es conocido transformar los blanqueadores que contienen grupos ácido sulfónico por reacción con bases orgánicas en sales fácilmente solubles y emplearlos en esta forma en las flotas de teñido. Con estas flotas de teñido no se logran sin embargo las mejoras anteriormente descritas.

25 Para la formulación puede ser ventajoso, según el tipo de blanqueador, incorporar el producto bien en forma del ácido

30

do libre o bien en forma de una sal alcalina o de la sal amónica.

Aquí se emplean por ejemplo 10 - 60 partes del compuesto I o de una mezcla de compuestos de fórmula I junto con unas 5 - 30 partes de uno de los blanqueadores bajo adición de 0 - 50 partes de agua y/o 0 - 50 partes de un disolvente orgánico hidrófilo.

Como disolventes se pueden emplear: alcoholes inferiores, tales como propanol o isopropanol, alcoholes polivalentes, tales como etilenglicol, propilenglicol ó glicerina, alcoholes etéricos, tales como etilenglicolmonometil-, -monoetil-, -monopropil- ó -monobutiléter, dipropilenglicol, distintos poliglicoles no altamente moleculares, así como las amidas de ácido carboxílico, tal como formamida ó dimetilformamida. Asimismo se pueden emplear, en lugar de los compuestos individuales, mezclas de los mismos. Además es frecuentemente ventajoso agregar ácidos inorgánicos u orgánicos tales como ácido clorhídrico o acético a la formulación. En la formulación puede ser conveniente, según la clase del blanqueador empleado, el agente auxiliar o la mezcla de disolventes, trabajar a temperaturas entre 20 y unos 100°C. Preferentemente se trabaja entre 30 y 60°C.

El procedimiento de la presente invención es adecuado para blanquear celulosa y materiales fibrosos nitrogenosos tales como poliamidas sintéticas, por ejemplo, hexametilendiadipato o poli- ϵ -caprolactama, y poliamidas naturales tales como lana y seda.

Ejemplo 1

1 g del blanqueador de fórmula IV ($R_1, R =$ dietanolamino, $R_2, R_4 =$ p-sulfofenilamino) se disuelve en 1 litro de

5 agua y después de agregar 3 ó bien 5 g del producto A descri-
to a continuación se foularda una tira de popelina de algodón
(efecto de exprimido 80 %) y se seca a 100°C. Se obtienen to-
nalidades blancas ligeramente tirando a rojo, brillantes. Gra-
dos de blancura según Berger (vease Dr. A. Berger "Die Farbe"
tomo 8, 1959, cuadernos 4 - 6): 127,4 (con 3 g) o bien 128,4
(con 5 g). Una tira de algodón tratada en forma comparativa
sin la adición del agente auxiliar da según el procedimiento
arriba indicado un blanco verdoso, considerablemente mas ma-
te. Grado de blancura 120,5.

10 Un blanco igual de bueno como arriba se obtiene si el
blanqueador y el agente auxiliar antes se ajustan a una for-
mulación líquida homogénea y se agregan 10 g/l al baño de te-
ñido.

15 La formulación se prepara disolviendo 1 parte del blan-
queador como sal sódica con 3 partes del producto A después
de agregar 6 partes de agua totalmente desalada bajo agita-
ción a 50°C.

Ejemplo 2

20 1 g del blanqueador de fórmula IV ($R_1, R_3 =$ dietanol-
amino, $R_2, R_4 = m$ -sulfofenilamino) se trata al foulard análo-
go al ejemplo 1 con 3 g/l del producto B y se seca. Grado de
blancura 128,2. Sin adición del agente auxiliar el grado de
blancura es de 124,6.

25 Los mismos efectos se logran si se emplean 8 g/l de
una formulación que se obtiene de la manera siguiente:

1 parte del blanqueador como sal sódica se disuelve
con 3 partes del producto B bajo adición de 4 partes de agua
totalmente desalada a 60-80°C.

Ejemplo 3

1 g del blanqueador de fórmula IV ($R_1, R_3 = \text{metoxi}$, $R_2, R_4 = \text{fenilamino}$) se foulardan análogo al ejemplo 1 con 1,3 g del producto C y se seca.

5 Grado de blancura 121,5; sin la adición del agente auxiliar el grado de blancura es de 119,4.

10 Los mismos efectos se pueden lograr si se emplean 10 g de la siguiente formulación: 1 parte del blanqueador como sal sódica se disuelve con 1,3 partes del producto C bajo adición de 5,2 partes de dimetilformamida y 2,5 partes de agua totalmente desalada a 70-80°C.

Ejemplo 4

15 0,6, 1,2, 1,8 y 2,4 g del blanqueador de fórmula V ($R_1, R_3 = \text{fenilo}$, $R_2, R_4 = \text{H}$) como sal sódica se disuelven en cada caso bajo adición de 3,5 veces su cantidad en producto A en un litro de agua. Tiras de popelín de algodón se foulardan aquí como indicado en el ejemplo 1 y se seca. Como comparación se foularda con soluciones con igual cantidad de sustancia de blanqueador sin la adición del agente auxiliar.

20

Grado de blancura de las muestras (bajo adición de agente auxiliar)		Grado de blancura de las muestras (sin adición de agente auxiliar)	
0,6 g/l	122,1		115,4
1,2 g/l	125,2		108,2
1,8 g/l	125,8		105,2
2,4 g/l	125,2		104,8

25

30 Los mismos efectos se logran si se emplean cantidades de igual sustancia activa de blanqueador de la siguiente formulación: 1 parte de la sal sódica cristalizada del blanqueador se disuelve en 3,5 partes el producto A bajo adición de

1,8 partes de agua totalmente desalada, 1,5 partes de glicolmonoetiléter y 0,15 partes de ácido acético glacial a 50-60°C.

Ejemplo 5

20 mg del blanqueador de fórmula IV ($R_1, R_3 =$ fenil-amino, $R_2, R_4 =$ amino) se disuelven en 1 litro de agua bajo adición de 3 g/l de sulfato sódico y 80 mg del producto C. En esta flota se tratan 10 g de retor de algodón durante 30 minutos a 50°C, a continuación se enjuaga brevemente en agua fría y se seca a 100°C. Como comparación se trata un retor

de algodón bajo iguales condiciones pero sin agente auxiliar.

Grado de blancura (bajo adición del producto C) = 147,5

Grado de blancura (sin aditivo) = 144,5

Se obtuvieron resultados iguales al emplear 180 mg de la siguiente formulación: 1 parte del blanqueador como ácido se disuelve en 4 partes del producto C, 2,3 partes de agua, 1,5 partes de glicolmonometiléter y 0,2 partes de ácido acético glacial.

Ejemplo 6

30 mg del blanqueador del ejemplo 5 y 120 mg del producto C (o bien 270 mg de la formulación descrita bajo el ejemplo 5) se disuelven bajo adición de 2 g de un agente blanqueador de hidrosulfito estabilizado en 1 litro de agua. En esta flota se tratan 10 g de tricotado de poliamida-6 durante 30 minutos a 85°C. A continuación se enjuaga y se seca a 100°C. Como comparación se trata mercancía tricotada de poliamida-6 sin agente auxiliar, por lo demás bajo idénticas condiciones.

Grado de blancura (bajo adición del producto C) = 155,3

Grado de blancura (sin aditivo) = 152,6

Ejemplo 7

26 mg del blanqueador del ejemplo 4 se disuelven junto con 875 mg del producto D (o bien 200 mg de la formulación indicada bajo el ejemplo 4) bajo adición de 2 g de un blanqueador de hidrosulfito estabilizado en 1 litro de agua y la solución se ajusta a un pH de 4,5 con ácido acético. En esta flota se tratan 10 g de poliamida 66 (texturizada) como indicado en el ejemplo 6.

Como comparación se trata poliamida 66 (texturizada) sin el agente auxiliar, por lo demás bajo las mismas condiciones.

Grado de blancura (con adición del producto D) = 157,8

Grado de blancura (sin aditivo) = 153,4

Ejemplo 8

En una solución de 20 g/l de clorito sódico (al 100 %) y 25 g/l de nitrato sódico, que se ajustó a un pH de 4, se disuelven 30 g de la formulación de blanqueador descrita en el ejemplo 4. La flota es estable durante varias horas.

Obtención del producto A

100 partes de estearilaminoetanosulfonato sódico, que se ha obtenido por calentamiento de cantidades equimolares de estearilamida y ácido β -hidroxietanosulfónico a 225-250 °C (vease patente US 2 658 072) se hace reaccionar en presencia de 0,7 partes de hidróxido potásico con 330 partes de óxido etilénico.

Obtención del producto B

100 partes de estearilaminoetanosulfonato sódico se hacen reaccionar como descrito bajo el producto A con 660 partes de óxido etilénico.

Obtención del producto C

100 partes del producto A se calientan con 9,3 partes de 2-cloroetanol durante 5 horas a 120°C y de esta manera se cuaterniza.

5 Obtención del producto D

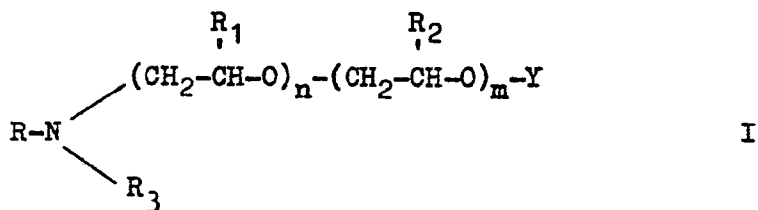
100 partes de N-estearil-N-metil-amina se hacen reaccionar en presencia de 0,5 partes de hidróxido potásico a 130 - 140°C con 400 partes de óxido etilénico. A continuación se sulfata a 100°C con 32 partes de ácido amidosulfónico. La reacción ha terminado después de 3 - 4 horas. Después se cuaterniza el producto durante 4 horas a 80 - 90°C con 31 g de cloroacetamida.

- N O T A -

15 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo 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
20 Alemania, con fecha 16 de marzo de 1974, bajo el número P 24 12 785.3, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre:
25 PROCEDIMIENTO PARA BLANQUEAR MATERIALES FIBROSOS NITROGENADOS Y CELULOSICOS; caracterizándose por lo siguiente:

30 1*.- Procedimiento para blanquear materiales fibrosos nitrogenados y celulósicos, en presencia de productos de oxalquilación de aminas grasas, caracterizado porque como productos de oxalquilación de amina grasa se emplean compuestos de

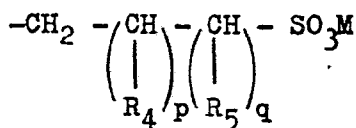
fórmula



5

donde R significa un resto alquilo C₁₀-C₂₂ o un resto alqueno C₁₀-C₂₂, R₁ y R₂ independientes entre si significan hidrógeno o un grupo metilo, la suma n+m es un número de 4-100, especialmente un número de 20 a 60, Y significa un átomo de hidrógeno o un grupo -SO₃M, donde M representa H, un metal alcalino, alcalinotérreo o amonio, R₃ significa un resto alquilo C₁-C₄, la agrupación

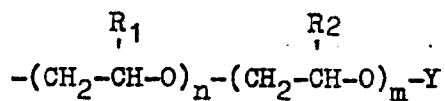
10



15

donde R₄ y R₅ independientes entre si significan hidrógeno o un grupo hidroxí, y la suma p+q es un número de 1 a 3, o la agrupación

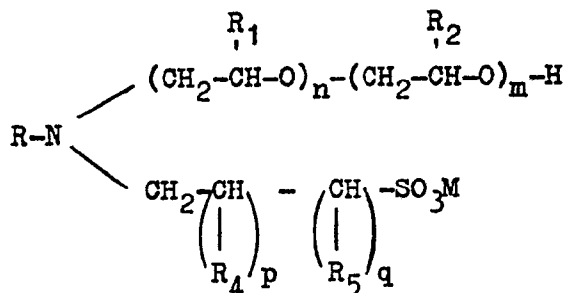
20



25

asi como sus productos de cuaternización.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean productos de oxalquilación de aminas grasas de fórmula

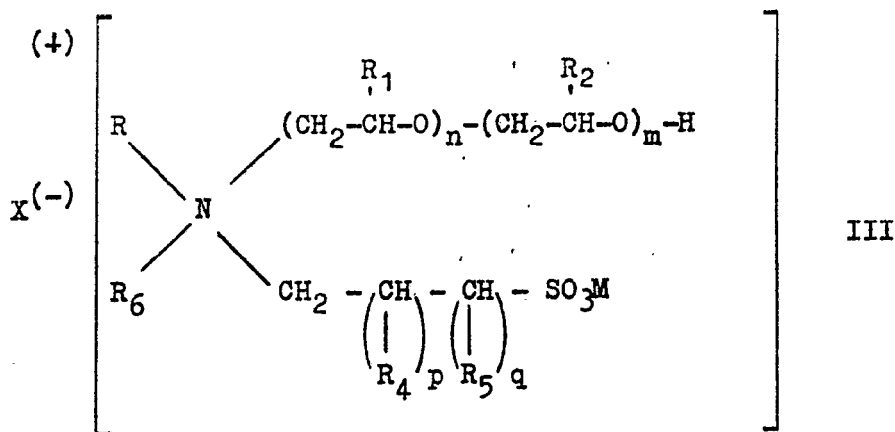


5

donde R, R₁, R₂, R₄, R₅, m, n, p, q y M tienen el significado arriba indicado.

10

3*. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean productos de oxalquilación de aminas grasas de fórmula

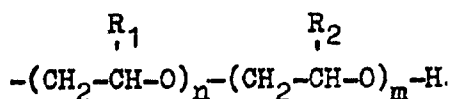


15

20

donde R, R₁, R₂, R₄, R₅, m, n, p, q y M tienen los significados arriba indicados y R₆ significa un grupo alquilo C₁-C₈ sustituido por un grupo hidroxilo o carbonamida, un resto bencilo o la agrupación

25



30

y X⁻ significa un anión.

4^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean blanqueadores de la serie estilbena.

5 5^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como blanqueadores se emplean derivados del ácido bistriazinil- ó bistriazolil-estilbén-disulfónico o del ácido bisestilbendisulfónico.

6^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como materiales fibrosos nitrogenados se emplean aquellos de poliamidas sintéticas.

10 7^a.- Procedimiento para blanquear materiales fibrosos nitrogenados y celulósicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 18 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

15

Madrid

14 MAR. 1975

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEDES Y MOJER

P. P. Firmado: L. García Fernández

