

442309

442309

3. COPIA

PATENTE DE INVENCION
Le A 16 068-Sp.

Int. Cl.:	C07D

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIISOCIANATOS
CONTENIENDO GRUPOS URETDIONA.

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

La obtención de los uretdionisocianatos polifuncio-
nales, por ejemplo, a base del 2,4-tolulendiisocianato, em-
pleando catalizadores de dimerización, ya es conocido
(Kunststoff-Handbuch, tomo VII, Polyurethane, editado por
5 Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag München, 1966, página 16).

Según una forma de ejecución, la dimerización se efectúa en un disolvente orgánico, por ejemplo, diclorobenceno, (patente US 2 683 144). Para obtener una buena calidad en escala de producción se ha de trabajar, según ha podido determinar el solicitante, en solución muy diluída. Es evidente que el empleo simultáneo de tales cantidades de disolvente en la dimerización, que se han de retirar una vez efectuada la reacción, significa un gasto técnico muy considerable.

En otra forma de ejecución se efectúa la dimerización en medio acuoso. Según la patente US 3 489 744 se emplean agentes de dispersión, por ejemplo, ácidos alquilarilsulfónicos, o las sales alcalinas de ácidos orgánicos superiores. Este procedimiento tiene la desventaja de que una parte considerable de los diisocianatos reacciona con agua bajo formación de úreas y poliúreas, componiéndose, por lo tanto, los productos de diisocianatos conteniendo una mezcla de grupos uretdiona y úrea. Por otra parte, las dispersiones así obtenidas tienen, debido a la lenta reacción de los grupos NCO libres con el agua, una estabilidad al almacenamiento muy limitada. El aislamiento del producto de la dispersión por filtración y secado, a su vez, aporta problemas adicionales debido a su granulometría fina.

Hasta ahora no se conoce una dimerización en sustancia en escala de producción. Si bien es relativamente sencillo dimerizar pequeñas cantidades de diisocianatos aromáticos sin diluir (Russian, Chemical Reviews, 41 (9), 1972, página 776, patente US 2 671 082 y publicación alemana DAS 1 081 895) una dimerización económica en cantidades industriales fracasó en la gran cantidad de calor de reacción a evacuar, así como en la transformación de fases líquido, líquido-sólido, sólido.

implicada por la reacción. Por mol de uretdiónidisocianato, obtenido, por ejemplo, de 2,4-diisocianatotolueno, se liberan 11 kcal/mol. El fuerte calentamiento de la mezcla de reacción a 100°C y más, hace que más allá de la etapa de dimerización se formen casi cuantitativamente productos de trimerización resinosos. Los productos de trimerización ya no se pueden re-
5 disociar al di- o monómero.

En principio, parece tener éxito el realizar la reacción de dimerización en capas delgadas sobre una banda de transporte, por ejemplo, sobre una banda de acero bajo enfria-
10 miento.

Aquí se obtiene, sin embargo, como han demostrado ensayos efectuados por el propio solicitante, un producto que no corresponde ni aproximadamente a la calidad de un uretdión-
15 disocianato obtenido en solución diluida. El producto contiene aún cantidades considerables de diisocianato monómero sin reaccionar, lo que conduce a fuertes molestias por olor. Además, la composición del uretdiónisocianato, así obtenido, no es unitaria, ya que al aplicar la mezcla de reacción sobre la
20 banda de transporte las más pequeñas diferencias en el espesor de la capa conducen a un calentamiento distinto de la mezcla de reacción y, de esta manera, se forman cantidades más o menos grandes de isocianurato. El producto de reacción sólo se puede soltar después de un período de tiempo largo y, además,
25 sólo en trozos fraccionados, de la banda de transporte. De esta manera es inevitable una interrupción en la aplicación con-
tínua de monómero.

Sorprendentemente se ha descubierto ahora que se pueden obtener uretdiónisocianatos aromáticos, polifuncionales,
30 en sustancia, en cantidades industrialmente grandes, en forma

continua, si se emplea un reactor enfriable, de trabajo continuo, en el que el poliisocianato libre de grupos uretdion, empleado como sustancia de partida, y el catalizador de dimerización se dosifican en forma continua y en el cual se efectúa la mezcla de estos componentes de partida. Preferentemente se emplean aquí reactores autolimpiadores de trabajo continuo para evitar que el uretdionpoliisocianato, que se forma, sedimente en las paredes del reactor y de esta manera bloquee las partes de la máquina rotantes. Aquí es especialmente favorable que el material de reacción sólido formado sea mezclado íntimamente y transportado en forma continua.

Objeto de la invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención continua de poliisocianatos aromáticos con grupos uretdiona por dimerización de poliisocianatos aromáticos libres de grupos uretdiona en presencia de catalizadores aceleradores de la dimerización de isocianatos a -30 hasta $+70^{\circ}\text{C}$, caracterizado porque la dimerización se efectúa en un reactor de tornillo sinfín enfriable, de trabajo continuo, bajo dosificación continua del poliisocianato libre de grupos de uretdiona, a dimerizar, y el catalizador de dimerización.

Reactores de tornillo sinfín autolimpiadores adecuados para el procedimiento de la presente invención se describen, por ejemplo, en "Schneckenmaschinen in der Verfahrenstechnik" de H. Herrmann, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York, 1972, páginas 161 - 170.

Para el procedimiento de la presente invención son, por ejemplo, especialmente adecuadas las máquinas de tornillo sinfín de varios árboles, preferentemente de dos árboles, con parejas de tornillos sinfín rotantes en igual sentido, peina-

dores y rascadores (con excepción de una reducida hólgora) según la patente alemana 862 668.

5 Una ventaja de estas máquinas de tornillo sinfín es su constante autolimpieza e impulsión forzada con un espectro de residencia pequeño (o bien, también influenciable). Además, este sistema de tornillo sinfín produce una convección forzada, que además de un efecto mezclador intenso tiene también como consecuencia unas condiciones de transición térmicas excelentes hacia la pared interior de la carcasa, una circun-
10 tancia que aquí es muy importante para la conducción de la temperatura decisiva. Finalmente, la rotación en igual sentido de los tornillos permite un transporte seguro y la elaboración de consistencias de producto distintas desde muy viscoso y pastoso hasta sólido sin peligro de bloqueo con una dis-
15 posición peinadora simultánea. La mencionada reacción pasa dentro de la máquina de tornillo sinfín por estas distintas consistencias, siendo especialmente importantes para la transición de pastosa a sólida las condiciones de reacción definidas sin peligro de incrustación.

20 Sorprendentemente presenta este sistema de tornillo sinfín, en el presente caso de reacción, al final, en la fase de producto sólido, un efecto desmenuzador basto inesperadamente bueno, con lo que el producto de reacción es expulsado en forma de un material a granel, pulverulento hasta granulado,
25 de buena fluidez. El mencionado sistema de tornillo sinfín demuestra ser, para la formación de uretdiona en sustancia, no sólo un reactor adecuado con condiciones de reacción exactamente ajustables, definidas y reproducibles con tiempos de reacción muy breves y rendimientos prácticamente cuantitativos,
30 sino también un aparato especialmente seguro en el servicio

para la difícil transformación de fases con un efecto de desmenuzamiento inesperado que se logra en el mismo proceso de trabajo.

5 Ventajosamente se emplean, además de los elementos
de traslación con la mencionada cinemática de tornillo sinfín
especial según la patente alemana 862 668, poco después de la
adición del catalizador a la corriente de isocianato, elemen-
tos mezcladores especiales según la patente alemana 813 154
ó 940 109, que muestran un efecto mezclador incrementado y
10 una convección forzada más intensa y, por lo tanto, se encar-
gan de una distribución igualada de las pequeñas cantidades
de catalizador en la corriente principal. También en la zona
de reacción después de la mezcla con el catalizador hasta la
obtención de la pasta altamente viscosa (sin embargo, no en
15 la zona de sólidos) pueden ser ventajosos tales elementos en
el sentido de un efecto mezclador incrementado.

El mencionado sistema especial de tornillo sinfín
puede estar desarrollado con uno o varios pasos, teniendo
preferencia las construcciones de máquinas de dos pasos con
20 una relación entre profundidad de paso y diámetro interior de
la carcasa de 0,1 - 0,3, así como las construcciones de máqui-
nas de tres pasos con una relación correspondiente de 0,05 -
0,15.

La realización de reacciones orgánico-químicas en
25 tornillos sinfín de reacción es conocida. Por lo general, se
empleaban aquí, sin embargo, tornillos sinfín de reacción pa-
ra la obtención y modificación de las fusiones de polímero
empleándose temperaturas por encima de los puntos de plasti-
ficación de los productos en cuestión. Los productos de reac-
30 ción se transformaban sólo después de su salida del tornillo

sinfín, en su estado sólido.

Las reacciones del procedimiento de la presente invención parten, sin embargo, preferentemente de un estado líquido de baja viscosidad. Después, son atravesados los distintos estados pastosos, donde el uretdiónisocianato sólido está suspendido en los monómeros líquidos aún existentes. En estas fases tiene el material de reacción una fuerte tendencia a pegarse y aglutinarse. Finalmente, después de una amplia reacción del monómero, se obtiene un producto cristalino duro. No era de esperar que en las máquinas de tornillo sinfín mencionadas se pudieran realizar reacciones químicas, en las cuales se pudiese pasar a través de estados tan contrarios. Era especialmente sorprendente que, mediante tales máquinas de tornillo sinfín, la conocida reacción de dimerización de poliisocianatos aromáticos se pudiese realizar, por primera vez, en escala industrial, libre de disolvente y mantenerse tan bien bajo control que se obtuviesen productos de dimerización prácticamente puros, es decir, libres de grupos isocianurato. En especial, resultó sorprendente que al salir del tornillo sinfín ya se obtuviese un polvo fino flúido, que se pudiese emplear sin ulterior molturación para muchos empleos.

Los poliisocianatos aromáticos a emplear con preferencia para el procedimiento de la presente invención son los diisocianatos de fórmula

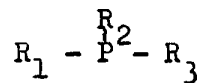


donde R significa un resto hidrocarburo aromático, en caso dado sustituido por restos alquilo, alcoxi, fenoxi o halógeno y/o conteniendo, en caso dado, restos alquilenos entre dos anillos aromáticos como miembros de puente, con un total de 6-15

átomos de carbono.

Ejemplos de tales diisocianatos aromáticos son 2,4-diisocianatotolueno, 2,6-diisocianatotolueno, las mezclas compuestas de estos isómeros, 4,4'-diisocianatodifenilmetano, 4,4'-diisocianatodifenilpropano, 1,4-diisocianato-2-cloro-benceno, 4,4'-diisocianato-3,3'-dicloro-difenilmetano, 1,4-diisocianato-3-metoxi-benceno, 1,4-diisocianato-3-fenoxi-benceno. Los diisocianatos a emplear con preferencia en el procedimiento de la presente invención son 2,4-diisocianatotolueno, 2,6-diisocianatotolueno, las mezclas compuestas de estos isómeros ó 4,4'-diisocianatodifenilmetano. Tiene especial preferencia el 2,4-diisocianatotolueno. En casos especiales se pueden emplear también, preferentemente como componente, poliisocianatos aromáticos tri- y polifuncionales o también los poliisocianatos que lleven grupos uretano o úrea modificados, por ejemplo, el producto de adición de 5 moles de 4,4'-difenilmetandiisocianato y 1 mol de tripropilenglicol. Al emplear diisocianatos de alto punto de fusión pueden ser utilizables pequeñas cantidades de disolventes orgánicos para reducir el punto de fusión.

Catalizadores adecuados para el procedimiento de la presente invención son todas las sustancias arbitrarias que aceleren la dimerización de poliisocianatos aromáticos bajo formación de grupos uretdiona. Con preferencia se emplean aminas terciarias alifáticas o bien heterocíclicas, tales como, por ejemplo, trietilamina, tri-n-propilamina, N-metil- y N-etilmorfolina y piridina. Tienen especial preferencia, sin embargo, las fosfinas de fórmula



donde R_1 significa un resto hidrocarburo alifático con 1 - 18 átomos de carbono y R_2 así como R_3 significan restos iguales o diferentes y representan un resto hidrocarburo alifático con 1-18 átomos de carbono o un resto fenilo.

5 En el procedimiento de la presente invención se emplean los catalizadores en tales cantidades, de manera que la reacción de dimerización a la temperatura de reacción seleccionada, más adelante definida, se desarrolle prácticamente en forma cuantitativa en el transcurso de 60 minutos, preferente
10 mente en el transcurso de 1-3 minutos. Por lo general, se emplean los catalizadores en cantidades de un 0,001 - 2 % en peso, preferentemente 0,05 - 0,5 % en peso, referido al diisocianato de partida a dimerizar. Para la dosificación exacta de cantidades de catalizador más pequeñas es ventajoso disol-
15 ver el catalizador en un disolvente orgánico. Aquí, sin embargo, la cantidad del disolvente empleado no deberá sobrepasar un 20 % en peso, preferentemente un 5 % en peso, referido al isocianato.

20 El procedimiento de la presente invención se realiza ventajosamente sin disolvente alguno. La reducida cantidad de disolvente arriba mencionada, en caso dado empleada para disolver el catalizador, no molesta. Estas reducidas cantidades de disolvente se pueden eliminar por evaporación en forma sencilla, durante o después de la reacción, en la máquina de
25 tornillo sinfín. Tratándose de cantidades extremadamente grandes y con enfriamiento especialmente intenso se pueden emplear, naturalmente, también mayores cantidades de catalizador. Se intentará naturalmente la utilización de cantidades de catalizador lo más reducidas posible para obtener un pro-
30 ducto con alto grado de pureza.

En el procedimiento de la presente invención es esencial mantener un margen de temperatura entre -30 y $+70^{\circ}\text{C}$. Esto se puede lograr en forma sencilla dotando el reactor de varias zonas de temperatura regulables independientemente entre sí. Aquí se deberá enfriar, naturalmente, más fuertemente donde se libere la mayor cantidad de calor. Por otra parte, la temperatura no se deberá mantener demasiado baja, ya que entonces la velocidad de reacción resulta demasiado reducida. En caso dado, se puede hasta calentar el reactor en la tubuladura de llenado, especialmente cuando se ha de fundir un producto de partida sólido antes de la reacción.

La temperatura del producto de reacción no deberá sobrepasar, durante la formación de la uretdiona y antes de la destrucción del catalizador, los 70°C . Tienen preferencia las temperaturas de reacción desde -20° hasta 40°C , con especial preferencia desde 0 a 20°C .

Como una ventaja especial del procedimiento se considera que los uretdionisocianatos, por lo general, no solubles en los monómeros, se retiran por cristalización y precipitación de la ulterior reacción al trímico o bien por re-disociación al monómero, de manera que la reacción se desarrolle aproximadamente en un 100% y en el producto final casi no queda diisocianato libre. Por lo general, se destruye, una vez terminada la reacción, el catalizador con ayuda de venenos para los catalizadores, tales como, por ejemplo, agentes de alquilación, ácidos, azufre elemental, oxígeno del aire o compuestos cededores de oxígeno, en caso dado mediante adición al final de la máquina de tornillo sinfín. Como los catalizadores, en la mayoría de los casos, se han empleado en cantidades muy reducidas, se puede, en algunos casos de apli-

cación, prescindir de su destrucción, especialmente cuando como diisocianatos de partida, se han empleado aquéllos con grupos isocianato de reactividad claramente diferente, tales como, por ejemplo, el 2,4-diisocianatodtolueno.

5 La alimentación del poliisocianato de partida a la máquina de tornillo sinfín se efectúa preferentemente mediante una bomba dosificadora, bien a través de una abertura de embudo en la máquina con aspiración y, en caso dado, superposición de N_2 , preferentemente, sin embargo, a través de un tubo a la carcasa de introducción en el tornillo, generalmente cerrada. En ambos casos, se puede, mediante graduación de la velocidad de giro de los tornillos, lograr un llenado total o parcial de la zona de paso de rosca de tornillo sinfín en la entrada. El catalizador se dosifica mediante una segunda bomba dosificadora preferentemente en un segundo lugar dispuesto algo aguas abajo en la máquina de tornillo sinfín y se reúne dentro de la máquina de tornillo sinfín con el poliisocianato, efectuándose una íntima mezcla y raspado continuo de las herramientas mezcladoras y de la pared de reactor.

10

15

20 Para lograr un servicio económico en la máquina de tornillo sinfín de varios árboles de alta calidad, también es posible efectuar la reacción hasta el comienzo de la cristalización del uretdiónisocianato en un tornillo sinfín y terminar la reacción en una máquina de tornillo sinfín dispuesta a continuación, por ejemplo, sencilla o en un mezclador de trabajo continuo.

25

30 Los productos de procedimiento de la presente invención, especialmente el uretdiónisocianato a base de 2,4- y/o 2,6-toluilendiisocianato, se emplean como diisocianatos bloqueados para la obtención de lacas, para la aglutinación de

cordones de neumáticos y para la reticulación de los elastómeros de poliuretano. Además, los polvos finos de estos productos se pueden suspender con ayuda de emulsionantes en agua y emplear a partir de fase acuosa como adhesivos.

5 Los productos de procedimiento de la presente invención se pueden modificar, en caso deseado, mediante aditivos de por ejemplo, agentes plastificantes, colorantes, emulsionantes (para la dispersión de los productos de procedimiento en agua), materiales de carga inorgánicos u orgánicos, agentes diluidores, estabilizadores, antioxidantes o plastificantes. 10 La adición de estos aditivos se puede realizar, por ejemplo, al principio o al final del tornillo sinfín.

Ejemplo 1

15 2,4-toluilendiisocianato se mezcla a una temperatura de 10°C en una máquina de tornillo sinfín de dos árboles, con árboles de tornillo sinfín peñadores rotantes en igual sentido en forma continua con 1,3 % de tributilfosfina (los por cientos en peso referidos al toluilendiisocianato).

20 La carcasa de los árboles de tornillo sinfín de 1845 mm de longitud está subdividida en cuatro zonas de enfriamiento de igual longitud. Los medios de enfriamiento en estas zonas de enfriamiento presentan las siguientes temperaturas:

- | | | |
|------------|-------|-------------------------------------|
| 1. Zona | -10°C | (medio de refrigeración : Salmuera) |
| 2. Zona | -20°C | (medio de refrigeración : Metanol) |
| 25 3. Zona | -20°C | (medio de refrigeración : Metanol) |
| 4. Zona | 0°C | (medio de refrigeración : Salmuera) |

La temperatura del producto saliente se encuentra en 15°C.

5 Carga: 40 kg/h
 Tiempo de residencia: 1,7 min
 Número de revoluciones del tornillo sinfín: 80 U/min
 Diámetro exterior de los árboles de tornillo sinfín: 53 mm
 Diámetro interior de los árboles de los tornillos sinfín: 42 mm
 Longitud de los árboles de los tornillos sinfín: 1845 mm

Análisis:

10 Contenido en NCO (titrimétricamente): 24,5 % hallado
 24,15 % teórico

Contenido en NCO (titrimétricamente) del uretdión-diisocianato redisociado: 47,1 % hallado
 48,3 % teórico

15 Resultados de análisis por cromatografía de gel (% en peso):

	Cantidad residual en monómero	Uretión-isocianato	Poliuretiónisocianato y productos de trimerización
20	<0,8	96	3

Granulometría media: 150 μ .

25 En una variante del ejemplo se destruyó el catalizador empleado mediante dosificación de un 120 % de la cantidad equivalente de azufre 20 cm delante del lugar de salida del producto para obtener así un producto correspondiente, pero prácticamente indefinidamente almacenable.

Ejemplo 2

Ejecución como en el ejemplo 1, pero con 4,4'-difenilmetandiisocianato.

Distribución de la temperatura:

- 5
1. Zona de refrigeración: 30^oC
 2. Zona de refrigeración: -15^oC
 3. Zona de refrigeración: -15^oC
 4. Zona de refrigeración: -5^oC

Temperatura del producto saliente: 15^oC

10 Análisis:

Contenido en NCO (titrimétricamente): 30,8 % hallado
33,6 % teórico

Ejemplo 3 (Comparación)

15 2,4-toluidiisocianato se mezcla en una cantidad de 1,2 kg/min a temperatura ambiente con 1,3 % en peso de tributilfosfina en un mezclador de Kenics y, en forma cambiante, se alimenta sobre una banda de acero sinfín (longitud de banda: 30. m, ancho de aplicación: 50 cm, velocidad de la banda: 75 cm/min). El lado inferior de la banda es soplado con aire de 12^oC para su enfriamiento. La temperatura de la banda se
20 mantiene, de esta manera, constante en 15^oC. A pesar de esto, la temperatura en la superficie del producto sube a 48^oC. Tan pronto como el producto llega al tambor inversor trasero de la banda se ha de parar la banda para alcanzar un endurecimiento del producto de reacción. Esta ulterior reacción es ne
25 cesaria para lograr un soltado de la banda del producto de reacción.

Se soltó de la banda una parte de la película del producto y se molturó una muestra. El análisis dió los siguientes valores (% en peso):

5	Cantidad residual de monómeros	Uretióndiisocianato	Poliuretióndiisocianatos y productos de trimerización
	7	70,2	22,8

10 Otra parte de la película de producto se partió por la mitad de la capa. Los análisis de ambas capas se han reproducido en la tabla a continuación:

Análisis: (por cromatografía de gel, % en peso)

15		Cantidad residual de monómeros	Uretióndiisocianato	Poliuretióndiisocianatos y productos de trimerización
	Mitad superior de la capa	8	65,1	25,1
20	Mitad inferior de la capa	5	80,5	15,0

Ejemplo 4 (Comparación)

150 g de 2,4-toluilendiisocianato se mezclan en una

5 copa de vidrio con 1,58 g de tributilfosfina (1,0 % en peso de tributilfosfina referido al toluilendiisocianato) a 20°C bajo fuerte agitación. Solidifica así la mezcla líquida después de 1 minuto (temperatura 75°C). Después de 5 minutos se vuelve el producto nuevamente líquido (temperatura 103°C); después de algunas horas solidifica en forma vidriosa.

N O T A .-

10 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 Alemania, bajo el número P 24 52 390.8, de fecha de 5 de noviembre de 1.974, 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: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIISOCIANATOS CONTENIENDO GRUPOS URETDIONA; caracterizándose por lo siguiente:

15

20

1.- Procedimiento para la obtención de poliisocianatos conteniendo grupos uretdiona aromáticos, en forma continua, por dimerización de poliisocianatos aromáticos libres de grupos uretdiona en presencia de catalizadores aceleradores de la dimerización de isocianatos a -30 a +70°C, caracterizado porque la dimerización se realiza en un reactor de tornillo sinfín de trabajo continuo, enfriable, bajo dosificación continua del poliisocianato libre de grupos uretdiona a dimerizar y del catalizador de dimerización.

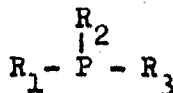
25

30 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-

terizado porque la reacción se efectúa en una máquina de tornillo sinfín de varios árboles, preferentemente en una máquina de dos árboles, con tornillos sinfín peinadores rotando en igual sentido.

5 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque como poliisocianato aromático libre de grupos uretdiona se emplea 2,4-diisocianatotolueno.

10 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque como catalizadores de dimerización se emplean fosfinas de fórmula



15 donde R_1 significa un resto hidrocarburo alifático con 1 - 18 átomos de carbono y R_2 así como R_3 significan restos iguales o diferentes y representan un resto hidrocarburo alifático con 1 - 18 átomos de carbono o un resto fenilo.

5.- Procedimiento para la obtención de poliisocianatos conteniendo grupos uretdiona, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

- 4 NOV. 1975

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GÓMEZ AGUIRRE Y MOJEDA

p. p. Firmados L. Gueta Fernández

