



ESPAÑA

(19) ES	(11) NUMERO 447.007	(10) A1
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 14-4-76	

PATENTE DE INVENCION



(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
16216/75	18-4-75	Inglaterra
5795/76	13-2-76	Inglaterra

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(61) CLASIFICACION INTERNACIONAL C13K	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	------------------------------------------	----------------------------------------

(54) TITULO DE LA INVENCION
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN AGENTE TENSOACTIVO.

(71) SOLICITANTE (S)
TATE & LYLE LIMITED

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
21, MINCEING LANE, LONDON EC3R7QY, INGLATERRA

(72) INVENTOR (ES)
KENNETH JAMES, de nacionalidad británica el cual ha cedido sus derechos a la compañía solicitante.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU



1 Esta invención se refiere a la purificación de una com-
posición tensoactiva preparada por transesterificación de sa-
carosa con uno o más triglicéridos.

5 La memoria de nuestra patente británica nº 1.399.053
se refiere a un procedimiento para la preparación de una sus-
tancia tensoactiva, que consiste en hacer reaccionar sacarosa
sólida en partículas con un triglicérido de ácido graso como
mínimo, en presencia de un catalizador básico de transesteri-
10 ficación, a una temperatura comprendida entre 110° y 140°C,
a la presión atmosférica y en ausencia de cualquier disolven-
te.

15 El producto crudo de este procedimiento contiene el mo-
noéster y el diéster de sacarosa y ácido graso; triglicéridos
que no han reaccionado; monoglicéridos y diglicéridos del áci-
do graso formados como subproductos en la reacción; y jabones
de ácidos grasos; junto con otros componentes menores y gene-
ralmente algo de sacarosa que no ha reaccionado, dependiendo
la cantidad de sacarosa de las proporciones de sacarosa y tri-
20 glicéridos utilizadas y de las condiciones de reacción. Los
productos de este tipo presentan notables propiedades tenso-
activas y pueden ser utilizados sin refinar para muchos fines
de limpieza. Sin embargo, existe la necesidad de preparar és-
teres relativamente puros, especialmente monoésteres de sa-
25 carosa, para uso como agentes tensoactivos y emulgentes en
campos tales como productos alimenticios, productos de toca-
dor finos, productos farmacéuticos, cauchos y plásticos, pin-
turas y licores de fermentación.

30 Ahora hemos encontrado que los productos de este tipo
pueden someterse a uno o más tratamientos sencillos de un só-
lido por un líquido para formar un producto tensoactivo que



1 contiene éster, relativamente exento de materias inorgáni-
cas y sacarosa y, de acuerdo con los tratamientos seleccio-
nados, conteniendo una cantidad controlada de diferentes ti-
pos de ésteres.

5 El producto crudo, como se ha explicado antes, contie-
ne monoésteres y diésteres de sacarosa con el ácido graso;
glicéridos; jabones; generalmente algo de sacarosa que no
ha reaccionado; e impurezas coloreadas y compuestos inorgá-
nicos. Una mezcla de ésteres de sacarosa con jabones es un
10 material tensoactivo muy útil en aplicaciones tales como
agentes limpiadores y, por esta razón, las descripciones de
procedimientos de la técnica anterior que forman mezclas de
ésteres de sacarosa y jabones, por ejemplo en la memoria de
la patente estadounidense 3.021.324, no siempre indican que
15 los jabones deben ser eliminados. Sin embargo, en algunos
casos los jabones son indeseables y entonces es necesario
separarlos para obtener un producto exento de jabón. Por
ejemplo, una mezcla de todos los ésteres presentes (ésteres
de sacarosa, monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos)
20 es conocida como "glicéridos de sacarosa" o "sacaroglicéri-
dos" y es un producto comercial útil por su propio derecho,
por ejemplo para uso en piensos para animales. Los ésteres
de sacarosa por sí mismos, especialmente los monoésteres,
también son productos valiosos como se ha explicado antes.

25 Se han propuesto varias técnicas de purificación para
los ésteres de sacarosa, de acuerdo con el medio de reac-
ción utilizado para prepararlos. Estas técnicas se han fun-
dado en gran parte en el reparto entre disolventes, una
técnica que es complicada por la eficacia del producto de-
30 seado como emulgente, especialmente cuando hay glicéridos



1 presentes. En los métodos convencionales de purificación, el jabón presente en la mezcla de reacción es destruido, generalmente por acidulación, para producir el ácido graso libre, v.g. por adición de ácido acético o cítrico.

5 Alternativamente, como se describe en la memoria de la patente británica 1.295.721, los jabones pueden ser descompuestos por una reacción de doble descomposición con una sal metálica, siendo repartida la mezcla resultante entre dos disolventes.

10 Sin embargo, ahora hemos encontrado que, especialmente en presencia de glicéridos, los métodos de reparto disolvente-disolvente son difíciles de manejar debido a la emulsificación y a que se requieren técnicas de desplazamiento salino o temperaturas elevadas para que sean viables. Sin embargo, las temperaturas elevadas son muy indeseables cuando se
15 trabaja con disolventes inflamables y volátiles.

De acuerdo con esta invención, se proporciona un procedimiento para la preparación de un agente tensoactivo que contiene un éster de sacarosa, que consiste en transesterificar la sacarosa con un triglicérido de ácido graso como mínimo, para formar un primer material sólido que contiene:

- 20
- (i) monoésteres y diésteres de ácidos grasos de sacarosa;
 - (ii) monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos de ácidos grasos y
 - 25 (iii) jabones de ácidos grasos

y posteriormente tratar dicho primer material sólido con una solución de una sal metálica en agua o en un alcohol de 1 a 4 átomos de carbono, siendo el metal un metal que forme sales de ácidos grasos que sean insolubles en agua o en el citado alcohol, para producir un segundo material sólido que
30



1 contiene las sales metálicas insolubles de ácidos grasos y
separar un producto que contiene ésteres de sacarosa disol-
viendo los ésteres presentes en un alcohol de 1 a 4 átomos
de carbono y evaporando la solución alcohólica a sequedad
5 para dar un tercer material sólido.

La sal metálica es convenientemente una sal de un me-
tal del Grupo II o Grupo III y sirve para convertir cualquier
ácido graso libre y/o los jabones del mismo en jabones metá-
licos insolubles del Grupo II o Grupo III. Los metales típi-
cos del Grupo II son el calcio, el magnesio y el bario en
10 el Grupo IIa y el cinc en el Grupo IIb, siendo especialmente
preferido el calcio. Una sal metálica típica del Grupo III
es una sal de aluminio del Grupo IIIa. (Todas las referen-
cias a los Grupos utilizadas aquí se refieren al Sistema Pe-
riódico de los Elementos del Handbook of Chemistry and
15 Physics, 51 edición, publicado por The Chemical Rubber Co.,
Ohio, Estados Unidos).

Naturalmente, la solución de sal debe contener sal me-
tálica suficiente para convertir todos los jabones que se
20 desee en jabones metálicos insolubles. Convenientemente,
cuando hay que eliminar prácticamente la totalidad de los
jabones, se utiliza un exceso de sal, v.g. alrededor de 1,5
moles por mol de jabón.

Puede utilizarse cualquier sal soluble, ya sea una sal
25 simple como acetato cálcico, cloruro cálcico, acetato de
cinc, cloruro de cinc, sulfato magnésico o sulfato de alu-
minio, o una sal doble como sulfato de aluminio y amonio.
El disolvente es convenientemente agua o el alcohol inferior
antes mencionado, de 1 a 4 átomos de carbono, tal como eta-
30 nol (v.g. en forma de esencia metilada industrial) o mejor



7

1 todavía isopropanol (IPA). Las sales, en el caso de la so-
lución alcanólica, deben ser sales con un carácter covalente
apreciable, tales como los cloruros o sales de ácidos orgá-
nicos débiles como los acetatos. Se prefieren el cloruro cálcico o el acetato de cinc.

5 Los ésteres de sacarosa son muy conocidos como especial-
mente eficaces como agentes dispersantes de jabones de cal.
Por lo tanto, es quizás sorprendente que, especialmente en
condiciones acuosas, la formación de jabones insolubles como
10 los jabones de cal permita que los ésteres sean fácilmente
separados y no conduzca a la formación de emulsiones intra-
tables.

15 Un simple tratamiento de la mezcla con una solución al-
cohólica de la sal, v.g. cloruro cálcico en IPA y evaporación
del líquido que sobrenada separado de los sólidos coagulados,
da en una sola etapa una mezcla de "glicéridos de sacarosa"
de utilidad comercial (Producto I).

20 Cuando es necesario separar los ésteres de sacarosa de
los glicéridos presentes, se prefiere otro tratamiento deno-
minado aquí tratamiento con disolvente. En este tratamiento,
uno de los materiales sólidos, es decir, el primer material
sólido obtenido directamente de la reacción de transesteri-
ficación o el segundo material sólido obtenido después de
tratamiento con una solución de una sal metálica, o el ter-
25 cer material sólido obtenido después de evaporar la solu-
ción alcanólica a sequedad, se trata con un disolvente orgá-
nico en el que son solubles los glicéridos pero son prácti-
camente insolubles los monoésteres y diésteres de sacarosa.
En esta extracción son adecuados los disolventes cetónicos
30 tales como acetona y metiltilcetona pero se utiliza mejor



1 un disolvente menos hidrofílico, no miscible con agua, por
ejemplo un éster como acetato de etilo o un clorohidrocarburo
como 1,2-dicloroetano. Esta extracción separa los mono-
5 glicéridos, los diglicéridos y los triglicéridos, cuando es-
tán presentes en la mezcla de reacción, y también, cuando
están presentes, los ésteres superiores de sacarosa. Cual-
quiera de estos ésteres puede ser recuperado como subproducto
del extracto con disolvente.

10 Si el tratamiento con disolvente se efectúa sobre el primer
material sólido, es decir, la propia mezcla de reacción,
va seguido del tratamiento con sal metálica utilizando una
sal metálica disuelta en agua o en un alcohol.

15 El tratamiento con una sal metálica acuosa elimina de
la sacarosa en fase líquida las impurezas coloreadas y la
materia inorgánica, dejando un residuo sólido que contiene
los ésteres deseados y las sales metálicas precipitadas
(Producto II). Entonces los ésteres pueden ser separados
por tratamiento de este sólido con un disolvente alcohólico,
v.g. IPA.

20 El tratamiento alcohólico forma una solución alcohólica
de los ésteres y un residuo sólido de las sales metálicas precipitadas.
Si se desea, los ésteres así obtenidos pueden ser
purificados de nuevo repartiéndolos entre una cetona, como
metiletilcetona, y agua para separar las impurezas coloreadas
25 y la sacarosa.

30 Si el tratamiento con disolvente antes mencionado se
efectúa sobre el residuo después del tratamiento con sal metálica
utilizando una solución acuosa de la sal metálica,
produce un residuo sólido similar al Producto II del que
pueden obtenerse los ésteres deseados por extracción alco-



1 hólica como se ha descrito para el Producto II. El residuo
sólido del tratamiento con la sal metálica puede ser sepa-
rado por filtración, convenientemente en un filtro de tam-
bor giratorio. La separación del residuo insoluble es mejo-
5 rada si la suspensión obtenida se mezcla suavemente a tempe-
ratura moderadamente elevada (v.g. hasta 70°C, especialmente
a 35-60°C). Este tratamiento ayuda a coagular el material
sólido de manera que puede ser más fácilmente filtrado. Es
preferible secar la torta del filtro antes de ser sometida
10 al tratamiento con disolvente.

Por lo tanto, cada uno de los tratamientos con una sal
metálica o un disolvente implica una extracción simple de
un material sólido con un líquido y por lo tanto no implica
ninguna extracción líquido/líquido con sus consiguientes
15 problemas.

Los ejemplos ilustran mejor la invención (todos los
porcentajes se dan en peso):

EJEMPLO 1

20 En un reactor de 200 litros se mezclan 50,79 kg de sebo
y 6,0 kg del producto tensoactivo (impurificado) de una reac-
ción similar anterior, utilizando un mezclador Silverson
de cuatro caballos, con un cabezal de gran cizallamiento que
opera a 3000 rpm, mientras se hace pasar vapor de agua a tra-
vés de una camisa externa fijado al reactor. Cuando la tem-
25 peratura de la suspensión resultante llega a 125°C, se aña-
den 21,59 kg de sacarosa (azúcar granulado) y 6,35 kg de car-
bonato potásico anhidro y se continua mezclando. La mezcla
de reacción comienza a espesar al cabo de hora y media apro-
ximadamente y al cabo de unas 5 horas se hace circular agua
30 de refrigeración a través de la camisa situada alrededor del



1 reactor con objeto de mantener la temperatura de la mezcla
a 125°C. Se deja de mezclar al cabo de 12 horas y la mezcla
se deja enfriar y solidificar dando alrededor de 83 kg de
un material tensoactivo céreo. Se encuentra que este mate-
5 rial contiene 33 % de jabones, 13,3 % de monoglicéridos,
12,1 % de diglicéridos, 12,0 % de sacarosa, 17,1 % de mono-
éster de sacarosa y alrededor de 3 % de diéster de sacarosa.
Un kilo de este material se transforma en escamas y se agre-
ga a 2,5 litros de una solución acuosa que contiene 160 g
10 de cloruro cálcico. La mezcla se agita para producir una sus-
pensión de pH 7,4 que se calienta a 35°C durante 15 minutos
bajo el vacío de la trompa de agua, en un evaporador rota-
torio, para coagular los sólidos y separar parte del agua.
Después la mezcla se filtra (vidrio sinterizado) y la torta
15 de sólidos se prensa para separar la mayor cantidad posible
de agua.

La torta húmeda resultante se agita con 2 x 3 litros
de acetato de etilo. Se deja sedimentar la mezcla y se sepa-
ra el extracto en disolvente. Este extracto puede ser evapo-
20 rado para dar un residuo céreo (aproximadamente 180 g), que
contiene monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos que
pueden ser purificados más si se desea.

El residuo (aproximadamente 500 g) de la extracción
con acetato de etilo se agita con 2 x 2 litros de isopropa-
25 nol y la mezcla se filtra (succión, vidrio sinterizado) y
el filtrado se evapora a sequedad para dar un material céreo
blando pardo (130 g) que contiene 80 % de monoéster y diés-
ter de sacarosa junto con aproximadamente 10 % de sacarosa,
2,3 % de monoglicéridos y 6,7 % de jabones.
30



1

EJEMPLO 2

Se transforman en escamas 200 g del producto de reacción crudo obtenido como se ha descrito en el Ejemplo 1 y se agregan a una solución de 32 g de cloruro cálcico en 500 ml de agua. La suspensión se agita a 60-70°C para coagular el sólido. Después se filtra la suspensión y el material sólido se lava con salmuera (15 g de cloruro sódico en 250 ml de agua) y se seca.

5

10

Después se agrega el material sólido sobre isopropanol (2,6 litros, 45°C) y la mezcla se agita fuertemente durante 30 minutos. Después se filtra la mezcla y el filtrado se evapora a sequedad. El análisis por cromatografía de gas-líquido del residuo indica la siguiente composición: monoglicéridos, 18,3 %; diglicéridos, 18,1 %; triglicéridos, 5,5 %; monoésteres de sacarosa, 40,1 %; diésteres de sacarosa, 18,0 %.

15

EJEMPLO 3

Se disuelven 13,03 g de cloruro cálcico en 3 litros de isopropanol a 40°C. Se transforman en escamas 200 g del producto de reacción crudo obtenido como se ha descrito en el Ejemplo 1, se agregan a la solución caliente y la mezcla se agita fuertemente durante 2 horas. Después se filtra la mezcla y el filtrado se evapora a sequedad. El análisis por cromatografía de gas-líquido del residuo seco indica la siguiente composición: monoglicéridos, 24,56 %; diglicéridos, 16,31 %; triglicéridos, 14,32 %; monoésteres de sacarosa, 37,82 %; diésteres de sacarosa, 14,34 %; sacarosa, 2,65 %.

20

25

EJEMPLO 4

Se añaden 200 g del producto de reacción crudo obtenido como se ha descrito en el Ejemplo 1 a 3 litros de 1,2-di-

30



1 cloroetano seco y la suspensión se agita durante 3 horas y se deja en reposo durante la noche. Se filtra el sólido y se seca.

5 Se disuelven 13,03 g de cloruro cálcico en 2,25 litros de isopropanol a 40°C. El sólido seco se agrega a la solución isopropanólica caliente y la suspensión se agita a gran velocidad durante 3 horas. Después se filtra la mezcla y el filtrado se evapora a sequedad. El análisis por cromatografía de gas-líquido del residuo seco indica la siguiente composición: monoglicéridos, 14,24 %; jabones, 10,09 %; monoésteres de sacarosa, 49,36 %; diésteres de sacarosa, 24,63 %; sacarosa, 1,68 %.

EJEMPLO 5

15 Se extraen 1200 g de un producto seco obtenido por tratamiento con cloruro cálcico acuoso de una mezcla de reacción como la descrita en el Ejemplo 1, pero empleando aceite de palma parcialmente endurecido en lugar de sebo, con 12 litros de acetato de etilo para formar un extracto que contiene 507 g de una mezcla de monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos. El residuo (693 g) se extrae con isopropanol caliente (10 ml/g) para dar 300 g de ésteres de sacarosa.

EJEMPLO 6

25 Se extraen 700 g de un producto crudo seco, obtenido como en el Ejemplo 1 después de tratamiento con cloruro cálcico acuoso, pero empleando aceite de palma parcialmente endurecido en lugar de sebo, con 10 ml/g de isopropanol caliente para dar 350 g de sacaroglicéridos.

EJEMPLO 7

30 Se extrae 1 kg de un producto crudo seco obtenido como en el Ejemplo 1 empleando un tratamiento con cloruro cálcico



1. acuoso, pero utilizando aceite de palma totalmente hidrogenado en lugar de sebo, con 10 ml/g de acetato de etilo para dar 390 g de una mezcla de monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos. El residuo (610 g) se extrae con 10 ml/g de isopropanol caliente para dar 290 g de ésteres de sacarosa.

EJEMPLO 8

El producto crudo seco utilizado como material de partida en el Ejemplo 7 (1 kg) se extrae con 10 ml/g de isopropanol caliente para dar 600 g de sacaroglicéridos.

10

EJEMPLO 9

Se repite el procedimiento del Ejemplo 7 utilizando 1 kg de un producto derivado de sebo totalmente hidrogenado en lugar de aceite de palma totalmente hidrogenado, para dar un extracto de monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos (400 g). El residuo (600 g) se extrae con 10 ml/g de isopropanol caliente para dar 270 g de ésteres de sacarosa.

15

EJEMPLO 10

Se repite el procedimiento del Ejemplo 8 utilizando 1 kg de un producto derivado de sebo totalmente hidrogenado en lugar de aceite de palma totalmente hidrogenado, para dar 500 g de sacaroglicéridos.

20

EJEMPLO 11

Se tratan 200 g de un producto de transesterificación crudo, obtenido como en el Ejemplo 1, con 50 g de sulfato de aluminio y amonio ($AlNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$) en 2 litros de agua a la temperatura ambiente. Después se filtra la mezcla y los sólidos secos de color pardo oscuro (177 g) se extraen con acetato de etilo e isopropanol como en el Ejemplo 1 para dar un producto similar.

25

30



1 Un subproducto del tratamiento es un jabón de aluminio que es útil industrialmente, por ejemplo en grasas.

EJEMPLO 12

5 Se repite el tratamiento del Ejemplo 11, empleando 30 g de acetato de cinc ($Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$) en lugar de la sal de aluminio. Se extraen los sólidos secos (174 g) con acetato de etilo (2 x 6 ml) y el residuo sólido seco de color pardo oscuro (96 g) se extrae con isopropanol como antes para dar un producto similar.

10 EJEMPLO 13

15 Se repite el tratamiento con sal del Ejemplo 1 empleando 200 g de producto de reacción crudo y 32 g de cloruro cálcico en 1 litro de agua. La mezcla se agita durante 30 minutos a la temperatura ambiente y después se calienta a 60-70°C para coagularla. El sólido se suspende en un litro de agua conteniendo 30 g de cloruro sódico y se coagula de nuevo a 60-70°C. Después el sólido seco (177 g) se divide en dos partes.

20 (a) La mitad del sólido se extrae con esencia metilada industrial (aproximadamente 1,5 litros) para dar un extracto de sacaroglicéridos (43 g).

25 (b) La otra mitad del sólido se extrae con metil-etilcetona para separar los glicéridos mixtos de la misma manera que con acetato de etilo. El residuo se extrae con IPA en la forma habitual para dar un producto similar.

EJEMPLO 14

30 Se repite el tratamiento del Ejemplo 3, empleando 15,96 g de cloruro de cinc granulado en lugar de cloruro cálcico. La mezcla se agita durante 1 hora aproximadamente y se filtra. El filtrado se evapora para dar 125 g de sacarogli-



1 céridos.

EJEMPLO 15

5 El sólido seco se extrae con acetato de etilo e IPA como antes para dar un producto similar.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

10 1. Un procedimiento para la preparación de un agente tensoactivo que contiene ésteres de sacarosa por transesterificación de sacarosa con por lo menos un triglicérido de ácido graso y conversión de los jabones presentes en sales metálicas, caracterizado porque el primer material sólido obtenido en la transesterificación, que contiene:

- (i) monoésteres y diésteres de ácidos grasos de sacarosa;
- (ii) monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos de ácidos grasos y

20 (iii) jabones de ácidos grasos, es posteriormente tratado con una solución de una sal metálica en agua o en un alcohol de 1 a 4 átomos de carbono, siendo el metal un metal que forma sales de ácidos grasos que son insolubles en agua o en el citado alcohol, para producir un segundo material sólido que contiene dichas sales metálicas

25 insolubles de ácidos grasos y separar un producto que contiene ésteres de sacarosa por disolución de los ésteres presentes en un alcohol de 1 a 4 átomos de carbono y evaporación de la solución alcohólica a sequedad para dar un tercer material sólido.

30



1 2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque dicha sal es una sal de un metal del Grupo II o del Grupo III.

5 3. Un procedimiento según la Reivindicación 2, caracterizado porque dicha sal es una sal de calcio, magnesio, bario, cinc o aluminio.

10 4. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque el primer material sólido es tratado con una solución acuosa de una sal metálica y la suspensión de la solución y el segundo material sólido obtenida así se mezcla a una temperatura de hasta 70°C antes de separar los sólidos.

15 5. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque uno de dichos materiales sólidos es extraído con un disolvente orgánico en el que son solubles los glicéridos pero son sustancialmente insolubles los monoésteres y diésteres de sacarosa, para dar un producto esencialmente exento de monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos.

20 6. Un procedimiento según la Reivindicación 5, caracterizado porque el primer material sólido es extraído con dicho disolvente orgánico antes del tratamiento con la solución de sal metálica.

25 7. Un procedimiento según la Reivindicación 5, caracterizado porque la sal metálica se disuelve en agua y el segundo material sólido se extrae con dicho disolvente orgánico antes de disolver selectivamente los ésteres en el alcohol.

 8. Un procedimiento según la Reivindicación 5, caracterizado porque el tercer material sólido es extraído con dicho disolvente orgánico.

30 9. Un procedimiento según la Reivindicación 5, caracterizado porque el disolvente orgánico es acetato de etilo,



1 metiletilcetona o 1,2-dicloroetano.

10. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN AGENTE TENSOACTIVO.

5 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de dieciseis páginas mecanografiadas.

Madrid, 14 de Abril de 1976
BERNARDO UNGRIA
P.P.

10

15

20

25

30