

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

10 ES	11	NUMERO	10 A1
	21	488159	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		30 ENE. 1980	

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES:		
51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
P 29 11 40190	23-3-1979	ALEMANIA.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C14C 1/06	
64 TITULO DE LA INVENCION		
Procedimiento para el encalado de pieles en tripa, pellejos y pieles animales.		
71 SOLICITANTE (S)		
RÖHM G.m.b.H. (Sociedad alemana).		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
D-6100 DARMSTADT 1 (ALEMANIA FEDERAL) Kirchentalles.		
72 INVENTOR (ES)		
1) ROLF MONSHEIMER. 2) ERNST PFLEIDERER. (Ambos de nacionalidad alemana).		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. CARLOS ROEB UNGEHEUER.		

1 El pellejo remojado, limpio y liberado de una parte de la albúmina soluble, ordinariamente en el taller hidráulico se somete a otra fase de trabajo con el fin de aflojar los pelos y de la unión de epidermis y dermis.

5 A este objeto se emplean predominantemente productos químicos, especialmente cal, en el así llamado "encalador".

Representan un importante papel también los procedimientos, en que se emplean sulfuro sódico, sulfuro cálcico, sulfuro amónico o mezclas de estos compuestos con los hidróxidos (encalador de sulfuro). Por empleo de los encaladores de sulfuro se evita que la piel de tripa se haya

10 tenga en una medida indeseada. En los últimos tiempos se ha conseguido mejorar el procedimiento de encalado por adición de otros agentes en lugar o al lado de los sulfuros inorgánicos, como por ejemplo, sulfito, bisulfito,

15 hidrosulfito de álcali o especialmente mercaptanos, respectivamente percapturos. Ha demostrado ser especialmente ventajoso el uso, por ejemplo, simultáneamente de ácido tioglicólico. Se obtiene un encalador "libre de sulfuro" si se trabaja con medios reductores conteniendo cal

20 y azufre, no sulfúricos, como sulfitos o hiposulfitos. En la memoria de patente alemana 20 53 016 se recomienda un procedimiento de encalado, en el que las pieles o pellejos se tratan con un líquido encalador acuoso en forma de un encalador de cal, con adición de medios reductores conteniendo azufre o en forma de un encalador de sulfuro, que

25 adicionalmente contiene urea e hidrazina y eventualmente una amina orgánica, como dimetilamina.

La utilización del encalador requiere también hoy en día

1
5
10
15
20
25
30

1 una considerable medida de experiencia, ya que el material
de los pellejos, según el tipo, edad y procedencia de los
animales, se conduce diferentemente en el encalado. Por
ejemplo, importa controlar el grado de hinchazón y tensión
5 de la estructura de la fibra de cuero respecto a las cali-
dades del cuero desado. En el caso de encalado más inten-
sivo, como es conocido, pierden las fibrillas de colágeno
de la dermis su característico rayado transversal y se di-
socian irreversiblemente en filamentos, (Véase F. Stather
en Gerbereichemie un Gerbertechnologie, 4ª Edición, -
10 Akademie-Verlag, Berlin 1967, Pág. 189). Con duración cre-
ciente del encalado y de su temperatura se observa una pro-
porción creciente del colágeno en los compuestos solubles
de nitrógeno formados. Además tiene que observarse cuide-
15 dosamente que el grano no experimente ningún daño, por -
ejemplo, bajo la acción de microorganismos. Aquí debe -
recordarse el peligro del "exceso de encalado" (F. Stather,
loc. cit. pág. 197). Finalmente cada vez tiene más impor-
tancia la cuestión de cómo tiene que constituirse el pro-
cedimiento de encalado, para que tenga que resultar un -
20 mínimo de sollicitación al medio ambiente. Por otra parte
las medidas para la mejora del procedimiento de encalado
tampoco deben producir un encarecimiento intolerable del
procedimiento.

25 La práctica demuestra siempre de nuevo que es difícil cum-
plir con todas las diferentes exigencias.

Se ha hallado ahora que pueden cumplirse ampliamente, tan-
to las exigencias convencionales, como las restantes, men-
30 cionadas específicamente, impuestas a un moderno procedi-

1 miento de encalado, si se incorpora a un encalador alcali-
no acuoso, por lo menos un coloide protector y el así ob-
tenido líquido encalador se hace actuar sobre los pellejos
o las pieles.

5 Debe entenderse por un adecuado coloide protector (= coloi-
de orgánico hidrófilo) en el sentido del presente invento,
altos polímeros solubles en agua, estables al álcali, de
procedencia natural y sintética. Especialmente son adecua-
dos, cuerpos de albúmina con propiedades de colide protec-
tor. (Véase "Kolloidchemisches Taschenbuch" editado por
10 A. Kuhn., 1ª edición Leipzig 1935, pág. 28-33 y 5ª edición
Leipzig 1960, pág. 43-56). Tales cuerpos de albúmina tie-
nen, como regla, un peso molecular entre 10.000 y 250.000.
Pueden mencionarse el ácido lisalbínico, respectivamente
15 sus sales de álcali y el ácido protalbínico, respectivaman-
te sus sales, obtenibles por la acción de álcalis cáusti-
cos sobre albúminas, especialmente ovalbúmina y en volumen
menor también albúmina de suero o caseína. (C. Paal Ber.
35, 2195 (1902)) Peptonas, así como albúminas y caseína -
20 mismas, especialmente gelatinas, respectivamente cola.

Además son adecuados los hidratos de carbono, empleados -
correspondientemente, como dextrina, almidón soluble y de-
rivados del mismo, pectinas y derivados, materias mucila-
ginosas, goma arábiga, lejía residual sulfítica y semejan-
tes (Kolloidchemisches Taschenbuch loc. cit).

25 Además de ello son adecuados, en el sentido del presente
invento, altos polímeros solubles en agua, estables al ál-
cali, sintéticos, especialmente productos de saponifica-
ción del acetato de polivinilo, polivinilalcoholes, homo-
30

1 y copolimerizados de ácidos insaturados, polimerizables,
como ácido maléico, ácido fumárico y sus anhídridos, así
como ácido acrílico y metacrílico y sus amidas, además la
5 polivinilpirrolidona. Como comonomeros para la fabricación
de los mencionados polimerizados entran en consideración
ésteres de los ácidos acrílico y/o metacrílico y estirolo.
Los pesos molares de los polimerizados están situados en
ello en general entre $1 \cdot 10^3$ hasta $1 \cdot 10^7$, preferentemente
10 10^4 hasta 10^6 .

La preparación de los altos polímeros sintéticos es cono-
cida en sí. (Véase Th. Völker en Österr. chem. Zeitung
62/11, 345 (1961)).

La proporción del coloide protector respecto al pellejo o
a la piel, que deba encalarse, se dimensiona de tal modo
15 adecuadamente que pueda manifestarse, en lo posible por
completo, el efecto del coloide protector. Posiblemente
el supuesto de modelo más simple reside en la suposición
de que el coloide protector recubre más o menos completa-
mente el pellejo. Por ello puede indicarse la cantidad
20 de coloide protector en relación con la superficie del -
pellejo. Sin embargo, es suficiente, en general, que exis-
ta suficiente material en el producto previo de encalado,
actuante como coloide protector, por lo que en la práctica
puede recomendarse la utilización de un exceso por encima
25 de la cantidad (calculable) ineludiblemente necesaria de
coloide protector.

Regularmente se obtienen resultados muy satisfactorios,
si se emplea por lo menos 0,02% de peso, preferentemente
0,05 a 0,2% de peso, en el coloide protector, referido al
30

1 peso del pellejo, respectivamente de la piel.

Se prefiere especialmente la utilización simultánea de - hidrotrópicos (véase F. Stather, loc. cit. Pág. 87) junto con los mencionados coloides protectores.

5 Por lo demás, pueda realizarse el encalado del pellejo - según los procedimientos del estado de la técnica (compárese F. Stather, loc. cit. pág. 167-190). Especialmente, - se prefiere la utilización del procedimiento según el invento en combinación con los procedimientos de encalado según la patente de EE.UU. 1.973.130 ó alemana 20 53 016.

10 Especialmente se demuestra el efecto ventajoso del procedimiento según el invento en la utilización de un encalador conteniendo sulfuro, bien sea en forma de un encalador puro de sulfuro de sodio o de un encalador de cal-sulfuro de sodio inclusive las variantes modernas de estos procedimientos. El sulfuro existente en el producto previo de encalado, especialmente al utilizar cuerpos de albúmina como coloides protector, no parece estar presente libremente de modo correspondiente a su concentración, por lo menos en lo que concierne a la posibilidad de acción sobre el pellejo. Como simple idea de modelo puede pensarse en que se produce una acción alternativa entre coloides protector y sulfuro en el sentido de un enlace adsortivo. La - cesión de sulfuro desde el coloides protector a la superficie del pellejo, según esto, sería determinante simultáneamente de la velocidad de la acción en el pellejo.

25 Como resultado del procedimiento según el invento se observa un aflojamiento uniforme del pelo de modo sorprendente, unido con una hinchazón también sorprendentemente uni-

30

1 forme.

5 Se prefiere especialmente la utilización simultánea de coloides protectores a hidrotropicos en la ejecución del procedimiento de encalado según el invento. Pueden mencionarse como hidrotropicos, urea, tiourea, formamida, acetamida, cloruro cálcico, radamidas, así como los ácidos sulfónicos y ácidos carboxílicos de compuestos aromáticos y alifáticos, por ejemplo, sulfonato de sodiocumol, toluol sulfonato y semejantes, además productos superficie-activos de límite (Tensuros) (compárese H. Rath y otros en Mellands Textilbe 43 (7), 718 (1962) especialmente medios humectantes no ionógenos. El contenido de hidrotropicos puede importar ventajosamente 0,1 hasta 2% de peso, preferentemente de 0,2 a 1% de peso, referido al peso del pellejo.

15 Por combinación de coloides protectores e hidrotropicos se consiguen sorprendentes resultados con el procedimiento de encalado, que no podían preverse, ni en el aspecto cualitativo, ni en el aspecto cuantitativo.

20 Se observa, por ejemplo, un paso de encalado desusadamente rápido también de pellejos de vacuno mayor. Por la combinación del medio encalador alcalino con los agentes activos hidrotropicamente se alcanza un grado de hinchazón distinto al que se producía al estar presente una pura hinchazón de carga con álcalis. Esto se demuestra, por ejemplo, por el hecho de que las pieles en tripa, en general, no se hinchan de modo tenso, sino sólo blandamente, pero de forma transparente, translúcida.

1 Al utilizar los productos hidrotrópicos se alcanza una -
apertura de resolución del pellejo que - como se demuestr
5 tra en base de investigaciones físicas de cuero - corres-
ponde a aquella de una piel de tripa encalada posterior-
mente. El grado de hinchazón moderado produce además ordi
10 nariamente a un rendimiento de superficie más alto por 2 -
3%, que no pueda alcanzarse con una pura hinchazón de car-
ga. Si la desecación de los cueros se efectúa en estado
tensado, entonces pueden observarse aumentos de superficie
15 de 5 - 7%;

20 Además se prefiere especialmente la combinación de coloi-
des protectores, de sustancias activas hidrotrópicamente
y compuestos de azufre. Deben citarse como compuestos de
azufre especialmente los compuestos de azufre orgánicos,
15 conocidos en sí, especialmente el ácido tioglicólico, -
mercaptoetanol, ácido tioacético. La citada combinación
con sulfuros orgánicos conduce, según las observaciones
disponibles, a otra gelatinización de los pelos distinta
20 a la obtenida con sulfuros inorgánicos. Por ejemplo, se
obtienen peptures menores como productos que más tarda -
pueden degradarse de modo más fácil, biológicamente en el
agua residual. En la gelatinización se obtienen fraccio-
nes menores de los pelos que, sin embargo, pueden separar
25 se en el agua residual.

30 La combinación, según el invento, de coloides protectores
e hidrotrópicos conduce además a una disociación tan am-
plia de la base que la misma, en los trabajos mecánicos
del descarnado y de la separación, que casi se elimina
totalmente de las pieles de tripa. Finalmente es posible,

1 utilizando la combinación según el invento, trabajar de modo libre de cal. Alternativamente, como ya se ha expresado, sin embargo, pueden utilizarse simultáneamente también compuestos de calcio solubles (cloruro cálcico).

5 La ejecución del procedimiento de encalado según el invento, como ya se ha expresado, puede adaptarse ampliamente al estado de la técnica.

10 El pellejo primeramente se remoja de manera usual. Para ello, la sal conservadora se elimina por un proceso de lavado, de una duración de alrededor de 2 horas, con movimiento. El remojo puede realizarse en forma de un puro remojo en agua, de una duración de 12 a 15 horas, o utilizando enzimas proteolíticas en forma de un remojo breve de una duración de 4 a 6 horas. En sucesión al remojo se realiza el procedimiento de encalado según el invento.

15 Por razones de economía de agua, se efectúa el encalado hoy en día, en la mayoría de los casos, en la flotación de remojo. Para la realización del encalado pueden utilizarse recipientes conocidos, como cuba, mezclador o máquinas lavadoras. Estos aparatos salen adelante con una cantidad más baja de flotación que los equipos de devanado. Los productos químicos, necesarios para la apertura del pellejo, se añaden adecuadamente en una dosis. Este modo de proceder produce un aflojamiento rápido y total del pelo y de la base.

25 En un encalado puro de cal-azufre se necesitan, para una apertura suficiente del pellejo, para la fabricación de cuero al cromo, blando, de 24 a 36 horas. En el procedimiento de encalado según el invento, por el contrario, son

1 suficientes de 10 a 15 horas. Aquí, en general, no se necesita un encalado posterior. Para la mejor manipulación en la ejecución de los trabajos mecánicos del descarnado y de la separación, después de la terminación del encalado, se lava de una a dos veces.

5 Los siguientes ejemplos sirven para la explicación del encalado según el invento, pero de ningún modo deben limitar la protección, que se trata de obtener.

Ejemplo 1: Procedimiento pobre en sulfuro.

10 100 kg. de pellejos de vaca primeramente se lavan en la cuba y seguidamente se remojan para ablandarse. El encalado se efectúa en la flotación de remojo con

15 10% de agua, 25°C, referido al peso en sal

0,1% de gelatina

0,15% de mercapto-etanol

0,4 % de urea

0,5 % de sosa cáustica

0,2 % de ácido tioglicólico

0,5 % de sulfhidrato sódico al 95%

20 1,0 % de sulfo-sodio concentrado

3,0 % de hidrato de cal.

Los componentes se agregan al principio. La sosa cáustica, antes de la adición, debe disolverse con agua en la proporción de 1:5. La solución durante la adición no debe sobrepasar 30°C. Al comienzo del encalado se hace girar durante 2 horas a 4 revoluciones por minuto. La duración del encalado importó 5-16 horas. Durante la noche se movió -

25 otra vez durante 5 minutos. Antes de vaciar la cuba se movió de nuevo durante 10 minutos.

30

1 Para evitar una lubricidad demasiado grande de los pelle-
jos de tripa en los trabajos mecánicos del descarnado y -
de la separación se requiere un lavado de una vez de los
pallajos con 100% de agua, 25°C.

5 Las pieles de tripa están totalmente libres de pelos, es-
tán limpias de base y presentan sólo una hinchazón modera-
da.

Con un éxito semejantemente bueno también en el hidroliza-
do de colágeno con alrededor de 10-50 grupos de pepturo
pueden utilizarse preferentemente 50 grupos de pepturo.

10 Ejemplo 2: Modo de trabajo libre de sulfuro, como remojo,
100 kg. de pallajos de toro de color rojo-coloreado se la-
varon en el mezclador primeramente para separar la sal de
conservación. Después de ello se efectuó un remojo breve
enzimático de una duración de 4 horas.

15 Para la ejecución del aflojamiento del pelo y de la apertu-
ra de la piel se dejó salir la mitad de la flotación.

El encalado se comenzó con

40% de agua, 25°C

20 0,25% de sal sódica de un ácido carboxílico polímero
(Rohagit SL 147, marca registrada)

0,5 % de mercaptostanol

1,0 % de tiourea

0,5 % de ácido tioglicólico

25 1,0 % de sosa cáustica

3,0 % de hidrato cálcico.

-referido al peso en sal de las pieles.

30 Se movió hasta que (120 minutos) los pelos pudieron despren-
derse empujando.

1

Solución de la sosa cáustica análogamente al Ejemplo 1.
Entonces se añadió 50% de agua, 26°C y se movió otra vez
durante 20 minutos.

Duración del encalado: 5-15 horas.

5

Antes de la extracción de los pellejos se lavó dos veces
con 90% de agua, 26°C con un tiempo de marcha, en cada ca-
so, de 20 minutos. Las pieles estuvieron libres de pelos
y de pelos de base, no tuvieron ningún tiro de grano y aq-
lo tuvieron pliegues de engorde planos. No estuvieron ten-
sados.

10

Ejemplo 3: "Hide Processor"

15

100 kg. de pieles de cabra secas, primeramente, mejor enzi-
máticamente; se remojaron bien. Las indicaciones en tantos
por ciento en el encalado se refieren al peso de remojo. La
flotación de remojo se dejó salir hasta alrededor de 40%.
El aflojamiento del pelo y la apertura de la piel se efec-
tuaron con:

20

- 40 % de caldo de remojo, 26°C
- 0,2 % de glutina
- 0,1 % de merceptotanol
- 0,2 % de cumol sulfonato de sodio
- 0,2 % de ácido tiacético
- 0,9 % de sulfurosodio concentrado
- 2,5 % de sosa cáustica (99%, en escamas) que antes de la

25

adición se disolvieron con agua a la proporción de
1:10.

30

Se movió primeramente durante 120 minutos. Después de este
tiempo los pelos tienen que estar totalmente aflojados y -
pueden ser desprendibles por empuje.

1 Entonces se añadió 40% de agua, 26°C y se movió durante -
otros 30 minutos. Duración de encalado: 20-22 horas. Duran-
te la noche se movió varias veces durante breve tiempo. -
Igualmente antes de dejar salir al desagüe.

5 Antes del descarnado debería enjuagarse dos veces, en cada
caso, con 80% de agua, 25°C, durante 20 minutos.

Al final del encalado, las pieles en tripa estuvieron to-
talmente libres de pelos y de base, presentaron sólo una
hinchazón moderada y no tuvieron ningún tiro de grano.

10 Ejemplo 4: Remojo en cuba, sobre en sulfuro, para pieles
de oveja.

Para el encalado de 100 kg. de pieles de oveja, remojadas
en la cuba, primeramente se introduce la siguiente solu-
ción (las indicaciones en tantos por ciento se refieren
15 al peso en remojo de las pieles):

40% de agua, 28°C,

0,2% de albúmina de huevo

0,1% de glucosa

0,2% de mercaptoetanol

20 0,2% de ácido tioglicólico

0,2% de urea

1,0% de cloruro de calcio,

2,0% de sosa cáustica

0,5% de sulfhidrato sódico al 95%

25 0,5% de sulfosodio concentrado

Se hizo girar durante 90 minutos a 3-5 revoluciones por
minuto. Después de este tiempo debería haberse alcanzado
un aflojamiento total de la lana y la lana tiene que poder-
se desprender a mano empujando,

30

1 Después de ello se rellena con 100% de agua, 25°C y cada hora se hizo girar durante 20 minutos. Después de una duración de encalado de 5 horas, el caldo de encalado se dejó desaguar. Se lavó de manera usual, como en los Ejemplos 1-3, dos veces, en cada caso, con 100% de agua.

5 Las pieles en tripa estuvieron totalmente limpias, blandamente hinchadas y no presentaron ningún tiro de grano. Las nervaduras, usuales en pieles en tripa de oveja, están estiradas lisamente.

10 Ejemplo 5: Encalado libre de sulfuro para pieles de ternera en la cuba.

15 100 kg. de pieles de ternera, primeramente se lavaron para la eliminación de la sal de conservación. Seguidamente se efectuó un remojo enzimático de 4 horas. El encalado se efectuó en el caldo de remojo en la cuba.

Las indicaciones en tantos por ciento se refieren al peso en sal de las pieles.

Encalada:

20 100% de caldo de remojo, 28°C.

0,2% de dextrina

0,5% de mercapto-etanol

1,0% de tiourea

0,5% de ácido tioglicólico

0,2% de medio humectante no ionógeno

25 1,0% de sosa cáustica (99%)

3,0% de hidrato cálcico

Debe girarse durante 2 horas a 4 revoluciones por minuto.

El aflojamiento del pelo tiene que haber progresado después de haber terminado el movimiento, tanto que los pelos pue-

30

1

dan desprenderse empujando. Después de ello, sólo se moverá en intervalos. Antes de dejar desaguar el caldo se movió otra vez durante 10 minutos. El lavado se efectuó análogamente a los ejemplos precedentes. Duración del encalado 12-15 horas. Las pieles en tripa estuvieron totalmente limpias de pelos y de base, se hincharon blandamente y no tuvieron ningún tiro de grano.

5

La presente patente de invención, recaerá sobre las siguientes reivindicaciones.

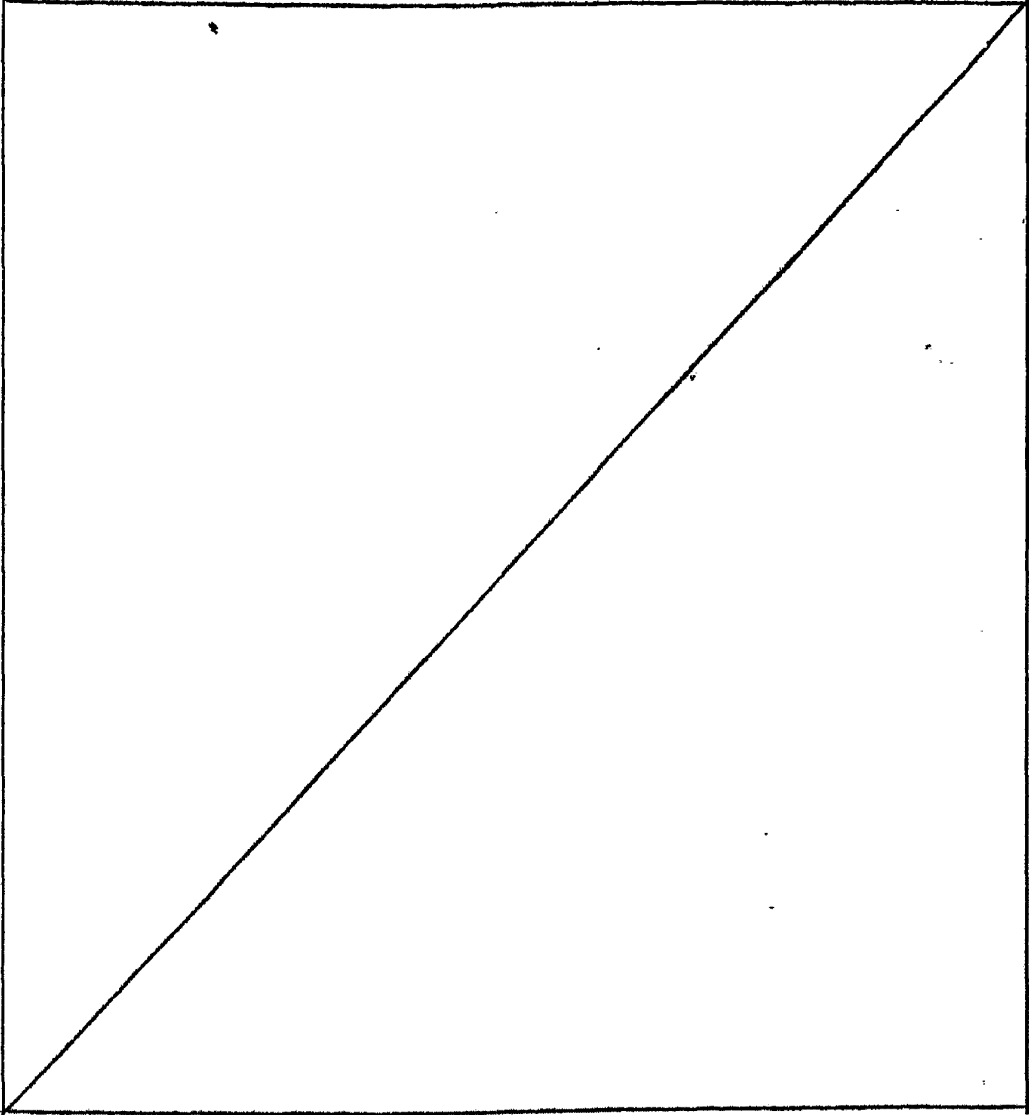
10

15

20

25

30

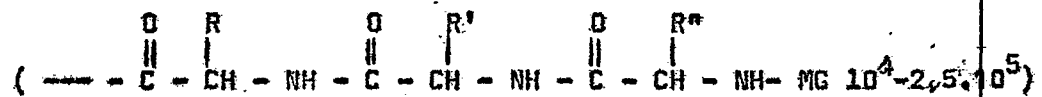


REIVINDICACIONES

1
5
10
15
20
25
30

1 - Procedimiento para el encalado de pieles en tripa, -
pellejos y pieles animales, mediante incorporación de un
encalador alcalino, caracterizado porque sobre los pelis-
jos y las pieles se hace actuar un encalador con un pH -
por encima de 8, que contiene coloides protectoras de ma-
terias naturales y/o altos polímeros sintéticos, estables
al álcali, eventualmente en presencia de agentes reducto-
res conteniendo azufre, durante periodos de 12 hasta 36
horas a temperaturas de 20-26°C.

2 - Procedimiento según la reivindicación 1, caracteriza-
do porque como coloide protector se incorpora un cuerpo -
de albúmina con propiedades correspondientes, de la fórmu-
la general



en que R, R', R'' son iguales a restos de alquilo, respec-
tivamente de arilo en amino-ácidos.

3 - Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracte-
rizado porque como cuerpos de albúmina, con propiedades
de coloide protector, se incorporan proteínas con un peso
por mol entre 10.000 y 250.000.

4 - Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracte-
rizado porque como cuerpos de albúmina, con propiedades
de coloide protector, se incorporan gelatinas y/o cola de
pieles y/o cola de huesos y/o caseína y/u otras hidroliza-
das parciales de albúmina.

5 - Procedimiento según la reivindicación 4, caracteriza-

- 1 do porque como cuerpos de albúmina, con propiedades de -
coloides protector, se incorpora un hidrolizado parcial de
pellejo.
- 5 6 - Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracte-
terizado porque se incorpora por lo menos 0,02% de peso de
un coloides protector, referido al peso de pellejo, respec-
tivamente de piel en crudo.
- 10 7 - Procedimiento según la reivindicación 5, caracteriza-
do porque se incorpora de 0,05 hasta 1% de peso, preferen-
temente de 0,05 hasta 0,2% de peso de un coloides protector,
referido al peso del pellejo, respectivamente de la piel
en crudo.
- 15 8 - Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado
porque como coloides protector se incorpora un poli-(met)-
acrilato, estable al álcali, soluble en agua.
- 20 9 - Procedimiento según las reivindicaciones 7-8, caracte-
rizado porque como coloides protector se incorpora un cuer-
po de albúmina y un poli (met) acrilato estable al álcali,
soluble en agua, simultáneamente.
- 25 10 - Procedimiento según las reivindicaciones 7 hasta 9,
caracterizado porque se incorporan simultáneamente coloi-
des protectores y uno o varios hidrotrópicos.
- 30 11 - Procedimiento según la reivindicación 10, caracte-
rizado porque el contenido de hidrotrópicos importa 0,1 has-
ta 2% de peso, preferentemente de 0,2 hasta 1% de peso, -
referido al peso del pellejo.
- 12 - Procedimiento para el encalado de pieles en tripa,
pellejos y pieles animales.

1
5
10
15
20
25
30

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva y consta de 17 hojas de texto foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 30 ENE. 1920

CARLOS ROEB
P. F.

Fdo.: Pedro Estamora