



1958

22 1 374

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE POLÍMEROS DE ELEVADO PESO MOLECULAR DE HIDROCARBUROS ACETILÉNICOS", a favor de MONTECATINI, Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, de nacionalidad italiana, domiciliada en MILÁN (Italia), vía F. Turati, 18.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de polímeros de elevado peso molecular de hidrocarburos acetilénicos.

- La polimerización del acetileno y de otros hidrocarburos acetilénicos ha sido estudiada extensamente con respecto a la producción de polímeros de bajo peso molecular, por ejemplo vinilacetileno, benceno y ciclooctatetraeno a partir del acetileno. También es sabido que el acetileno puede polimerizarse en presencia de cobre para formar polímeros elevados tridimensionales insolubles (cupreno).
- 5.
- 10.

227374



5. La presente invención permite polimerizar acetileno y otros hidrocarburos acetilénicos de fórmula  $\text{CH} \equiv \text{CR}$ , en la cual R es un substituyente seleccionado de la clase consistente en grupos alquilo y arilo, con formación de polímeros elevados, que contienen cadenas lineales o secciones lineales largas de cadenas de átomos de carbono, los cuales son, excepto el poliacetileno, completamente solubles en disolventes orgánicos adecuados.

10. La particular polimerización que constituye el objeto de la presente invención ha sido realizada utilizando catalizadores de un tipo muy diferente a los utilizados normalmente en el pasado para la polimerización catiónica (del tipo Friedel y Crafts) y de aquellos utilizados para los procedimientos de polimerización que tienen lugar a través de la formación de radicales libres.

15. Se ha encontrado de hecho que este tipo particular de polimerización, que produce polímeros elevados solubles tiene lugar sólo cuando se utiliza como agente polimerizador un compuesto de un metal de transición perteneciente a los grupos 4<sup>o</sup> a 8<sup>o</sup> del sistema periódico, y cuando dicho compuesto contiene grupos alquilo o alquénilo directamente unidos a un metal.

20. Dichos catalizadores pueden ser obtenidos haciendo reaccionar compuestos de metales de transición con compuestos organo-metálicos.

25. Como compuestos metalo-orgánicos se puede utilizar ventajosamente compuestos de alquil aluminio, alquil zinc o alquil litio, o similares; como compuestos de los metales de transición, preferiblemente halogenuros o compuestos muy re-

227374

1 / M



activos, tales como alcoholatos, etc. Se puede preparar un catalizador efectivo, por ejemplo haciendo reaccionar tricloruro de titanio con trietil aluminio o monocloruro de dietil aluminio.

5. En lugar del tricloruro de titanio se puede utilizar tetracloruro de titanio o un tetraalcoholato, tal como el tetraisopropilato de titanio. También se obtiene catalizadores muy activos partiendo de halogenuros de hierro, vanadio o molibdeno, o similares.

10. Tanto en la preparación del catalizador como en su uso es posible operar en solución en un disolvente inerte con respecto del catalizador, tal como un hidrocarburo parafínico o aromático. Los catalizadores así preparados polimerizan los hidrocarburos acetilénicos a temperaturas inferiores a las temperaturas ambiente, por ejemplo a  $0^{\circ}\text{C}$ , o más altas que la temperatura ambiente, hasta  $150^{\circ}\text{C}$ ; aunque es preferible operar a temperaturas comprendidas entre  $20$  y  $80^{\circ}\text{C}$ .

15. Cuando se utiliza un hidrocarburo acetilénico gaseoso, puede ser conveniente llevar a cabo la polimerización a presiones más elevadas que la atmosférica y diluir dicho hidrocarburo con un gas inerte a fin de evitar el peligro de explosiones. Así, por ejemplo, en el caso del acetileno se puede utilizar una mezcla de acetileno y nitrógeno. También es posible utilizar acetileno diluido con otros gases (por ejemplo,  $\text{H}_2$  o  $\text{CH}_4$ ) los cuales no reaccionan con el catalizador utilizado. Por tanto es posible utilizar acetileno procedente de la pirólisis de hidrocarburos, por ejemplo del metano.

20. Los polímeros elevados así obtenidos aparecen, en general, profundamente coloreados. Por ejemplo, el acetileno

25.

30.

227374



- produce un polímero negro, el fenilacetileno un polímero rojo, y el etilacetileno un polímero marrón oscuro, mientras el polímero de acetileno es sólo parcialmente soluble en disolventes orgánicos, los polímeros de hidrocarburos acetilénicos más elevados en general son completamente solubles en benceno.
5. El polímero de acetileno contiene un alto número de enlaces dobles (el cual puede ser determinado, por ejemplo, por adición de halógenos); esto puede ser explicado sólo por la posición de que la molécula consiste predominantemente en cadenas rectas de grupos metenilo. En el caso de polímeros de los acetilenos elevados, los cuales son solubles en disolventes orgánicos, se calcula el número de enlaces dobles a partir del hidrógeno absorbido en una hidrogenación catalítica que corresponde aproximadamente a la que podría esperarse para los polímeros lineales de dichos acetilenos. Por tanto, hay que suponer que el polímero de acetileno consiste principalmente en grupos metenilo y los polímeros de acetilenos más elevados en grupos metenilo alternados con grupos del tipo -CR=.
- 10.
- 15.
20. En el caso del acetileno, el empleo de catalizadores altamente dispersados o disueltos en un disolvente modifica notablemente las propiedades del polímero obtenido. De hecho, en tales casos, se forma un polímero negro que puede presentar en la superficie un brillo más elevado similar al de los metales y que bajo los rayos X presenta líneas de difracción que son características de las sustancias cristalinas. Se obtiene catalizadores adecuados para esta finalidad, por ejemplo utilizando como material de partida un tetraalcoholato de titanio. Los polímeros de los hidrocarburos de acetileno mencionados anteriormente, los cuales constituyen el objeto de
- 25.
- 30.

227374

17



la presente invención, son nuevos materiales que serán adecuados para numerosas aplicaciones, asimismo en relación con su elevada reactividad química y, en el caso del polímero del acetileno, con muy notables propiedades de adserción.

5. Sorprendentemente, el polímero de acetileno tiene una notable acción reforzante sobre los cauchos naturales o sintéticos cuando es íntimamente mezclado con ellos antes de la vulcanización.

E J E M P L O 1.

10. Se introduce 7.5 g de tricloruro de titanio y una solución de 5.7 g de trietil aluminio en 425 cc de benceno, bajo atmósfera de nitrógeno, en un autoclave de acero inoxidable de 2,150 cc de capacidad. Entonces se bombea acetileno en el autoclave y el todo es calentado a 40°C. Como que se observa una continua disminución de presión, se bombea más acetileno lentamente al interior del autoclave hasta haber introducido 40 Nl. Después de 30 horas del principio del experimento, los gases que no han reaccionado son evacuados y se bombea metanol en el autoclave a fin de descomponer los compuestos metale-orgánicos presentes. El producto de reacción, que aparece como un polvo negro suspendido en el disolvente utilizado, es recogido. El polímero obtenido es filtrado y purificado de los productos inorgánicos que se derivan de la descomposición del catalizador, suspendiéndolo varias veces en metanol y ácido clorhídrico calientes. Finalmente el polímero es filtrado, lavado con metanol, y secado por calentamiento al vacío. Se obtiene de esta manera 17 g de un polímero consistente en un producto sólido negro-marrón del cual sólo una pequeña porción es soluble en benceno.

227374

17



EJEMPLO 2.

5. Se introduce una solución de 11.4 g de trietil aluminio en 200 cc de n-heptano en un frasco de 4 cuellos de 1000 cc de capacidad, provisto de un agitador mecánico, un termómetro y un embudo decantador, bajo atmósfera de nitrógeno. Luego se hace burbujear acetileno en dicha solución, y se añade a gotas, a una temperatura de 20°C una solución de 1.9 g de  $TiCl_4$  en 50 cc de n-heptano. Se observa un aumento de temperatura espontáneo limitado (7°C). La introducción de acetileno es
10. continuada con un gasto de 3.0 l/h, mientras se mantiene la mezcla de reacción en agitación a una temperatura de 50°C, durante un tiempo total de 17 horas. Después de este período de tiempo la mezcla de reacción consiste en un líquido que contiene en suspensión un producto sólido pulverulento y negro.
15. Se introduce 100 cc de metanol en el frasco de reacción a fin de descomponer los productos metalo-orgánicos presentes.

20. El producto de reacción es tratado luego con ácido clorhídrico para solubilizar los productos inorgánicos derivados de la descomposición del catalizador, filtrado, lavado varias veces con metanol, y secado por calentamiento al vacío.

Se obtiene de esta manera 12.5 g de un polímero sólido pulverulento negro. El 40 % del polímero obtenido puede ser extraído con acetona caliente.

EJEMPLO 3.

25. Se introduce 11 g de cloruro férrico anhidro y una solución de 11.4 g de trietil aluminio en 500 cc de n-heptano, bajo nitrógeno, en un autoclave de 1750 cc. Mientras se mantiene el autoclave en agitación, la mezcla es calentada a 40°C y a esta temperatura se añade acetileno poco a poco hasta una
30. cantidad total de 15 Nl. El monómero que no ha reaccionado es



5. evacuado y se bombea al interior del autoclave metanol. El producto de reacción es tratado, entonces, tal como se ha descrito en el Ejemplo 1. Se obtiene de esta manera 5.5 g de un producto sólido y negro que tiene propiedades similares a las del producto descrito en el Ejemplo 1.

EJEMPLO 4.

10. Se introduce 2.5 g de tricloruro de vanadio y una solución de 11.4 g de trietil aluminio en 500 cc de n-heptano, bajo atmósfera de nitrógeno, en un autoclave de 1750 cc. Entonces la mezcla es calentada, mientras se agita, a 45°C y se comprime poco a poco 20 Nl de acetileno en el autoclave. La temperatura es mantenida entre 40 y 45°C durante aproximadamente 20 horas, luego el producto de reacción es retirado y tratado tal como se ha descrito en los Ejemplos precedentes.

15. De esta manera se obtiene pequeñas cantidades de un polímero sólido negro que tiene propiedades similares a las de los productos obtenidos en los Ejemplos precedentes.

EJEMPLO 5.

20. Se introduce 10 g de una mezcla que contiene 50% de  $\text{MoCl}_3$  y 50% de  $\text{MoCl}_5$ , y una solución de 11.4 g de trietil aluminio en 500 cc de heptano, bajo nitrógeno, en un autoclave de 2150 cc. La mezcla es calentada a una temperatura comprendida entre 30 y 36°C durante aproximadamente 20 horas y se comprime poco a poco 26 Nl de acetileno al interior del autoclave.

25. Después de este período de tiempo los gases que no han reaccionado son evacuados y el producto de reacción es tratado tal como ya se ha descrito, obteniéndose 16.5 g de un polímero sólido negro-marrón.

30. El 42 % del polímero obtenido es extraíble con acetona caliente.



E J E M P L O 6

5. Se introduce una solución de 11.4 g de  $Al(C_2H_5)_3$  en 400 cc de heptano, bajo nitrógeno, en un autoclave de 1780 cc. Entonces se bombea acetileno en el autoclave hasta 2 atm. y el todo es calentado a  $27^{\circ}C$ . A esta temperatura se inyecta en el autoclave, bajo presión de nitrógeno, una solución de 10 g (aproximadamente 0.04 mol) de tetraisopropilato de titanio en 100 cc de heptano. La temperatura sube espontáneamente en unos pocos minutos hasta  $44^{\circ}C$ , mientras se aprecia una disminución de presión. Luego se bombea más acetileno en el autoclave, mientras se mantiene la temperatura a  $50^{\circ}C$ .

10. Después de haber introducido 25 NI de acetileno, se inyecta en el autoclave, bajo presión de nitrógeno, una solución de 5.5 g de isopropilato de titanio en 70 cc de heptano. Se introduce aún más acetileno poco a poco, mientras que se observa una disminución de presión continua a una temperatura de  $55^{\circ}C$ .

15. Después de unas 20 horas desde el principio del experimento, habiendo introducido un total de 34.0 NI de acetileno en el autoclave, el monómero que no ha reaccionado es evacuado y se bombea metanol en el reactor. Finalmente el autoclave es abierto y se retira el producto de reacción que aparece como una masa sólida y negra, hinchada por el disolvente. Procediendo tal como se ha descrito en los Ejemplos precedentes, se obtiene 35 g de un polímero sólido negro. Por extracción con acetona, este producto proporciona una fracción amorfa soluble y una fracción soluble que bajo los rayos X con luz monocromática presenta algunas líneas de difracción que pueden ser atribuidas a la presencia de porciones cristalinas.

E J E M P L O 7

20. Se introduce 2 bolas de acero inoxidable de 25 mm de

30.

227374 17



5. diámetro y un frasco de vidrio que contiene 4 g de tricloruro de titanio, en un autoclave sacudidor de 2150 cc de capacidad. Entonces el autoclave es llenado con nitrógeno y se añade una solución de 5.7 g de trietil aluminio en 250 cc de benceno anhidro, y 78 g de fenilacetileno. La mezcla es calentada a 50°C y el autoclave es puesto en agitación, ocasionando de esta manera la rotura del frasco.

10. El autoclave es mantenido en agitación durante 48 horas a temperaturas comprendidas entre 45 y 50°C. Después de este periodo de tiempo se detiene el calentamiento, se bombea en el autoclave metanol y el producto de reacción es recogido en forma de una masa semi-sólida de un profundo color anaranjado-rojo.

15. Los productos inorgánicos derivados de la descomposición del catalizador son eliminados del polímero por tratamiento con ácido clorhídrico y éter calientes bajo nitrógeno. Entonces el polímero es coagulado completamente con metanol, filtrado y secado por calentamiento al vacío.

20. Se obtiene de esta manera 51 g de polímero lo cual corresponde a 65.5 % de conversión del monómero empleado. El producto consiste en aproximadamente 30 % de un polímero sólido amarillo claro, soluble en acetona. La fracción restante consiste en un producto sólido anaranjado-rojo insoluble en éter hirviente y heptano hirviente, completamente extraíble con benceno caliente. La fracción insoluble en acetona pero soluble en benceno presenta, en solución de tetralina a 135°C una viscosidad intrínseca de 0.077, y en solución de tolueno a 25°C una viscosidad intrínseca de 0.132.

E J E M P L O 8

30. Se introduce 4.5 g de  $TiCl_3$  y una solución de 5.7 g de trietil aluminio en 400 cc de heptano, bajo nitrógeno, en un



autoclave de 2150 cc. Se empieza la agitación del autoclave y poco después se inyecta 50 g de etilacetileno en el reactor bajo presión de nitrógeno. El autoclave es calentado, mientras se agita, hasta 52°C y mantenido a esta temperatura durante unas 14 horas.

5.

Entonces se bombea metanol en el autoclave y el contenido del mismo es recogido. El producto obtenido consiste en una masa líquida de un color rojo oscuro, de la cual, por adición de una gran cantidad de metanol, se separa un producto sólido marrón negro, que es recuperado por filtración. Este producto sólido, es completamente soluble en éter caliente y es purificado de los productos inorgánicos presentes por tratamiento con éter y ácido clorhídrico y subsiguiente coagulación completa con metanol. Entonces el polímero es filtrado, lavado y secado por calentamiento al vacío. Se obtiene de esta manera 5 g de un producto sólido pulverulento marrón negro, que tiene una viscosidad intrínseca, en tolueno a 25°C, de 0.085.

10.

15.

#### EJEMPLO 9

Se introduce 4 g de tricloruro de titanio, una solución de 5 g de dietil zinc en 200 cc de benceno anhidro, y 36 g de fenilacetileno, en un frasco de 500 cc provisto de agitador mecánico. La mezcla es mantenida a 80-85°C durante 3 horas mientras se agita. Después de este periodo los productos metalo-orgánicos presentes son descompuestos con metanol y el producto de reacción es tratado tal como se ha descrito en el Ejemplo 7. Se obtiene, así, 20 g de un polímero sólido, amarillo claro, similar al descrito en el Ejemplo 7.

20.

25.

#### EJEMPLO 10

Se introduce una solución de 5.7 g de trietil aluminio en 200 ml de heptano en un autoclave sacudidor de unos 2 litros de capacidad, llenado con nitrógeno.

30.



Entonces se añade 12 g de acetileno purificado y secado, por medio de una bomba adecuada y el autoclave es calentado a 40°C. La solución de 0.02 mol de isopropilato de vanadilo ( $(OC_3H_7)_3$ ) en 50 ml de heptano es inyectada luego bajo nitrógeno. La temperatura sube de unos 10°C en 20 minutos, mientras se puede apreciar una caída de presión.

Dentro de aproximadamente 5 horas se introduce más acetileno, en porciones, hasta un total de 27 g. Luego se bombea metanol en el autoclave y el producto de polimerización es recogido. Es purificado de impurezas inorgánicas por tratamiento con ácido clorhídrico. Por filtración y secado, se aísla 22 g de un polímero negro sólido en forma de escamas de aspecto metálico brillante. El polímero aparece cristalino bajo los rayos X. Por evaporación al vacío de los disolventes utilizados en la polimerización y purificación se recupera 2 g de productos aceitosos de bajo peso molecular. El rendimiento total en polímero es de 86% del monómero empleado.

E J E M P L O 11

Se carga una solución de 5.7 de trietil aluminio en 200 ml de benceno anhidro, y 30 g de fenilacetileno, bajo nitrógeno, en un frasco de vidrio de 500 ml provisto de agitador, embudo decantador y condensador de reflujo.

Después de calentar a 55°C, se añade a gotas y agitando una solución de 5.5 g de tetraisopropilato de titanio en 50 ml de benceno.

La temperatura sube espontáneamente a unos 80°C mientras que la mezcla se hace cada vez más viscosa.

Después de unas tres horas, se añade 50 ml de metanol y el producto de polimerización es purificado según es usual.

Después de coagulación completa con una gran cantidad

227374 17M



de metanol, se aísla 21 g de un polifenilacetileno, 10% del cual, mientras que es insoluble en acetona hirviente, se disuelve en benceno a la temperatura ambiente.

EJEMPLO 12

5. Se introduce bajo nitrógeno una solución de 12 g de monocloruro de dietil aluminio en 400 ml de heptano en un autoclave de 2080 ml, y se bombea al interior de éste 20 g de acetileno.

10. Mientras se mantiene el autoclave en movimiento, se inyecta a 25°C 11 g de tetraisopropilato de titanio disueltos en 50 ml de heptano. En unos 25 minutos, la temperatura sube a 40°C, mientras la presión disminuye continuamente. Se añade más acetileno en porciones hasta un total de 46 g, mientras se mantiene la temperatura entre 40 y 50°C.

15. Al cabo de tres horas del principio, el gas que no ha reaccionado es evacuado y se bombea en el autoclave metanol. Después de purificación del modo usual, se aísla 20.5 g de un polímero negro sólido que aparece cristalino bajo los rayos X. De los disolventes empleados se recupera 2.8 g de polímeros aceitosos de bajo peso molecular.

EJEMPLO 13

25. Se introduce 3.2 g de tricloruro de titanio y una solución de 5.7 g de trietil aluminio en 100 cc de heptano en un frasco de vidrio de 250 cc provisto de agitador, embudo decantador y condensador de reflujo, llenado con nitrógeno.

30. El frasco es mantenido a una temperatura de 20-25°C y se añade una solución de 30 g de 1-hexino en 50 cc de heptano. La masa es agitada durante unas seis horas, mientras se aprecia la formación de un polímero sólido. Después de este tiempo el catalizador es descompuesto por adición de metanol, y el

227374 17 MAR



producto de polimerización es purificado disolviéndolo en éter caliente acidificado con ácido clorhídrico, y coagulándolo entonces completamente con metanol.

5. Después de filtrar y secar el precipitado por calentamiento al vacío, se obtiene 14 g de un producto de polimerización de 1-hexino, en forma de un sólido de aspecto a modo de caucho, completamente soluble en tetracloruro de carbono caliente.

10. El polímero tiene una viscosidad intrínseca, en solución de tetralina a 135°C, de 1.2.

15. Por hidrogenación del polímero del 1-hexino a 100°C y 200 at, en presencia de níquel Raney, se obtiene un polímero aceitoso incoloro. El espectro infrarrojo de este polímero es semejante al espectro del polihexeno obtenido por polimerización de 1-hexeno tal como se ha descrito en nuestras patentes anteriores.

E J E M P L O 14.

20. Se coloca una solución de 0.05 mol de trietilaluminio en 250 cc de heptano, en un autoclave sacudidor de 2580 cc llenado con nitrógeno. Entonces se añade 23 g de acetileno, y el autoclave es calentado bajo sacudimiento hasta 60°C. A esta temperatura se inyecta en la masa reaccional una solución de 0.025 mol de tributilato-mono-n-dodecanolato de titanio  $[Ti(OC_4H_9)_3OC_{12}H_{25}]$  en 50 cc de heptano. La temperatura sube espontáneamente a 70°C mientras se nota una caída de presión.

25. Entonces se añade más acetileno, 26 g, en varias porciones.

30. Al cabo de unas ocho horas desde el principio, se bombea metanol en el autoclave y el producto de polimerización es tratado como en los Ejemplos anteriores. Se aísla 29 g de un polímero brillante negro, que aparece cristalino



bajo los rayos X.

Por evaporación de los disolventes utilizados en las fases de polimerización y purificación, se separa 5 g de productos de bajo peso molecular y aceitosos.

5. La invención en su esencialidad, puede ser llevada a la práctica en otras formas de realización que difieran en detalle de las indicadas a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido en el espíritu de las reivindicaciones.
- 10.

= . =

N O T A

Hecha la descripción del presente invento, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad italiana nº 530.753 del 18 de Marzo de 1955.

15. 1. Un procedimiento para polimerizar hidrocarburos acetilénicos de fórmula  $R-C\equiv CH$ , en la cual R es hidrógeno o un radical hidrocarburo, en polímeros de elevado peso molecular que tienen secciones lineales de cadenas átomos de carbono que contienen enlaces dobles, en el cual la polimerización es efectuada en presencia de un catalizador obtenido por tratamiento de un compuesto de un metal de transición seleccionado de los grupos 4º a 8º del sistema periódico con un compuesto metalo-orgánico.
- 20.

25. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la polimerización es efectuada en presencia de un catalizador obtenido por tratamiento de un compuesto de

227374



- un metal de transición seleccionado de los grupos 4º a 8º del sistema periódico con un compuesto metalo-alquílico de un metal seleccionado de los grupos 1º a 3º del sistema periódico.
5. 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la polimerización es efectuada en presencia de un catalizador obtenido por tratamiento de un compuesto de titanio, hierro, vanadio o molibdeno, seleccionado de la clase consistente en halogenuros y alcoholatos, con un compuesto metalo-alquílico seleccionado de la clase consistente en compuestos de alquil aluminio, de alquil zinc y de alquil litio.
10. 4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la polimerización es efectuada a una temperatura inferior a 150°C, preferiblemente comprendida entre 20 y 80°C.
15. 5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el hidrocarburo acetilénico a polimerizar es acetileno.
20. 6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el hidrocarburo acetilénico a polimerizar tiene la fórmula general  $R-C\equiv CH$ , en la cual R es un grupo alquilo o arilo.
7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el hidrocarburo acetilénico es etilacetileno.
8. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el hidrocarburo acetilénico es butilacetileno.
25. 9. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el hidrocarburo acetilénico es fenilacetileno.
30. 10. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el hidrocarburo acetilénico es polimerizado en mezcla con gases inertes con respecto de la polimerización tales como hidrógeno, nitrógeno o hidrocarburos saturados.

227374



17 MAR

11. Procedimiento para la preparación de polímeros de elevado peso molecular de hidrocarburos acetilénicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de 16 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

5.

Madrid, a 17 de Marzo de 1956

MONTECATINI, Società Generale per  
l'Industria Mineraria e Chimica.

p.a.

JAIME ISERN MIRALLES

P. P.

tr: mor  
p/r.