

259339

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

por "MEJORAS REFERENTES AL PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES VULCANIZABLES", a favor de las firmas italianas PIRELLI SOCIETA PER AZIONI, domiciliada en 3, Piazza Duce d'Aosta, MILAN (Italia) y MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA, domiciliada en 18, via F. Turati, MILAN (Italia).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a la preparación de composiciones vulcanizables que comprenden copolímeros saturados amorfos de etileno con alfa-olefinas, en particular copolímeros de etileno/propileno y etileno/buteno.

5. Ya se conocen procedimientos para preparar estos copolímeros y cuales son sus propiedades elastoméricas. En nuestra solicitud copendiente No. 257.706, depositada el 28 de Abril de 1960, hemos descrito ciertas composiciones que comprenden tales copolímeros, así como el efecto plastificante sobre dichos copolímeros de polímeros de
- 10.

259333



bajo peso molecular covulcanizables con ellos, tales como los polímeros de butadieno.

5. Al vulcanizar mezclas que comprenden copolímeros de etileno con alfa-olefinas, se emplean de ordinario como agentes vulcanizantes peróxidos orgánicos, si se desea en presencia de azufre, compuestos quinónicos y llenadores minerales y/o orgánicos.

10. Mezclando llenadores minerales y/o orgánicos adecuados y/o los polímeros de bajo peso molecular, covulcanizables, que se han descrito antes, pueden formarse las mezclas sin dificultades particulares, de modo que se las puede moldear o extruir, por ejemplo para revestir cables eléctricos de cualquier clase y, en general, para emplear como aislamiento eléctrico.

15. Sin embargo, en circunstancias especiales, sobre todo cuando se emplean en las mezclas copolímeros de peso molecular muy elevado como los de 300,000 a 1,000,000, las propiedades de aislamiento eléctrico de los artículos obtenidos a base de dichas mezclas no son realmente satisfactorias para emplear extensamente en el campo del aislamiento eléctrico en general o, más particularmente, para cables y conductores eléctricos. Además, se encuentran diferencias apreciables en las propiedades de aislamiento eléctrico de los artículos formados a base de la misma mezcla, según el procedimiento de fabricación que se adopte.

20. Además, los artículos obtenidos a base de mezclas que comprenden copolímeros etilénicos son, incluso en ausencia de llenadores, higroscópicos en ambiente de elevada humedad relativa, lo cual limita todavía más su empleo en el campo eléctrico.

25.

30.



259339

- Se ha descubierto ahora que las mezclas vulcanizables de copolímeros de etileno con alfa-olefinas que comprenden substancialmente peróxidos orgánicos como agentes vulcanizantes, y azufre, poseen sorprendentemente elevadas propiedades de aislamiento eléctrico y resultan prácticamente inafectadas por las condiciones de humedad del ambiente cuando la mezcla contiene de 1 a 30 partes en peso, de preferencia 5 a 30 partes en peso, por 100 partes en peso de copolímero, de por lo menos un jabón metálico cuya base comprenda zinc, plomo, cadmio o estaño o una mezcla de dos o más de estos que es combinada con uno o más ácidos orgánicos.
- 5.
- 10.

- La base metálica del jabón puede comprender los metales antes mencionados en forma de óxidos o sales básicas. El ácido orgánico puede ser del tipo alifático saturado, con más de 5 átomos de carbono; los ácidos con 5 átomos de carbono o menos demostraron poca o ninguna actividad y su olor resultó tan desagradable que excluye su empleo para los fines de este invento. Pueden emplearse además ácidos de la serie alifática insaturada, con tal de que sus enlaces dobles sean de reactividad tan baja que no perturbe la vulcanización. En consecuencia pueden usarse ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oléico o sus equivalentes. Otros ejemplos de ácidos útiles para los fines de este invento son los ácidos monocarboxílicos de la serie aromática o cicloalifática, así como los ácidos resínicos. Entre los primeros se recomiendan primordialmente el ácido nafténico, el ácido benzoico y sus homólogos, el ácido ortooxibenzoico y el ácido betaoxinaftóico y sus homólogos, mientras entre los últimos cabe mencionar la colofonia.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

259339



5. Dentro del alcance de las proporciones antes definidas, las mejoras en las propiedades de la composición, tanto desde el punto de vista de la capacidad de aislamiento eléctrico como de la resistencia a la humedad (hidrorrepelencia) son tanto más pronunciadas cuanto mayor es el coeficiente de jabón, lo cual está contra toda expectación lógica, pues la gran pureza del polímero empleado más bien sugeriría la adición de porcentajes bastante pequeños de jabón para contrarrestar el efecto deletéreo de las pequeñas cantidades de impurezas mencionadas.

10.

15. Se ha descubierto además que, cuando se emplean composiciones vulcanizables que contienen peróxidos halogenados y/o azufre, la presencia del jabón metálico en conformidad con este invento, más particularmente del jabón de zinc, impide que se deslustren los conductores eléctricos, con lo cual puede evitarse el oneroso tratamiento superficial de protección de los conductores, tal como el estañado de los conductores de cobre, cuando dichos conductores están aislados por medio de las composiciones mejoradas.

20.

Los ejemplos que se dan a continuación sirven para ilustrar este invento. En los ejemplos, las partes indicadas se entienden partes en peso.

E J E M P L O 1.

25. Se preparó una serie de cuatro composiciones constituidas como sigue:

Copolímero de etileno/propileno o etileno/buteno	80
Polibutadieno sódico	20
Caolín calcinado	100
30. Butilperóxido terciario clorado	4

259339



Azufre

0,45

Estearato de plomo básico

(véase la tabla que sigue)

TABLA 1

Estearato básico de plomo	Absorción de agua 7 días a 70°C (mg/pulgada cuadrada)	Constante de aislamiento M Ω km		AR% (alargamiento)	CR kg/mm <sup>2</sup> (Resistencia a la tracción)
		dieléctrico vulcanizado en vapor	dieléctrico acondicionado durante 48 horas a 60°C en agua		
0	28	0,05	0,02	650	0,430
1,5	14	0,13	0,20	655	0,420
3	13	4,5	4,2	660	0,415
6	9	370	237	665	0,400
12	8	1000	1150	670	0,395

Esta tabla muestra claramente la influencia del jabón metálico en la absorción de agua y la constante de aislamiento, mientras las propiedades mecánicas permanecen prácticamente inalterables.

La constante de aislamiento (K<sub>i</sub>) se entiende definida por medio de la fórmula siguiente:

$$K_i = \frac{M \Omega \cdot L}{\log_{10} \frac{D}{d} \cdot 1000}$$

en la cual:

M = megohmios medidos

L = longitud del cable aislado, en metros

D = diámetro externo del aislamiento

d = diámetro del conductor.

259339



- Respecto a los dos valores de la constante de aislamiento que se dan en los Ejemplos, a saber, su valor después de vulcanización en vapor y su valor después de acondicionamiento en agua, respectivamente, debe observarse
5. que los cables vulcanizados en vapor a elevada temperatura están supersaturados de humedad inmediatamente después de la vulcanización y tienden a secarse con el reposo. Una medición del aislamiento tomada en estas condiciones, da por consiguiente resultados variables según la humedad del ambiente.
10. Este es el motivo de que en los Ejemplos se haya efectuado un acondicionamiento adicional del cable por una extensión de 48 horas en agua a 60°C y se hayan tomado mediciones después de haber mantenido el cable durante una hora más en agua a 15°C. Como es evidente, con este procedimiento el contenido de agua del aislamiento se mantiene constante, de modo que los resultados de la medición son de completa confianza.

- Para la finalidad de este invento no es esencial que el jabón metálico se agregue a la mezcla directamente como tal; según una característica del invento, la mezcla
20. puede prepararse agregando separadamente la base metálica y el ácido orgánico. Estos dos constituyentes reaccionan juntos in situ, formando un jabón correspondiente. Debe explicarse en este punto que los jabones magnésicos o cálcicos no son eficaces en la práctica; sin embargo, un
25. exceso de base metálica (tal como óxido de Pb o Zn) contribuye a resultados todavía mejores.

Este hecho queda ilustrado por medio del Ejemplo que sigue.



EJEMPLO 2.

En las composiciones estudiadas en el Ejemplo 1, el estearato básico de plomo se substituyó por 5 partes de ácido esteárico y 10 partes de PbO, ZnO, MgO o Ca(OH)<sub>2</sub>.

5. Los resultados fueron los siguientes:

TABLA II

Base metálica	Constante de aislamiento (Megohmio.km)	
	dieléctrico después de vulcanización en vapor	dieléctrico acondicionado en agua a 60°C durante 48 horas
Oxido de plomo	1800	1500
Oxido de zinc	2600	1440
Oxido de magnesio	0,07	menos de 0,01
Hidróxido cálcico	36	3

Evidentemente, mientras el exceso de Pb y Zn mejora decididamente los resultados en comparación con el Ejemplo 1, los óxidos de Mg y Ca son ineficaces en la práctica. La situación permanece inalterable incluso cuando, en lugar de agregarse separadamente los últimos óxidos y el ácido esteárico, se agrega directamente, como se revela en el Ejemplo siguiente, un jabón correspondiente.

10.

EJEMPLO 3.

En la composición estudiada en el Ejemplo 1 se substituyó el estearato básico de plomo, en un caso por 6 partes de estearato de magnesio y en otro caso por 6 par-

15.



259339

tes de estearato de calcio. Se obtuvieron los resultados siguientes:

TABLA III

	Constante de aislamiento (megohmio.km)	
	dieléctrico después de vulcanización en vapor	dieléctrico dicionado en agua a 60°C durante 48 horas
Estearato de magnesio	1,5	0,38
Estearato cálcico	0,64	0,20

5. Puede concluirse, por consiguiente, que los jabones metálicos con una base de plomo o zinc proporcionan inesperadamente resultados ventajosos, que pueden mejorarse todavía más por un exceso de base sobre el ácido empleado, como se confirma ulteriormente por el estudio de la table siguiente:

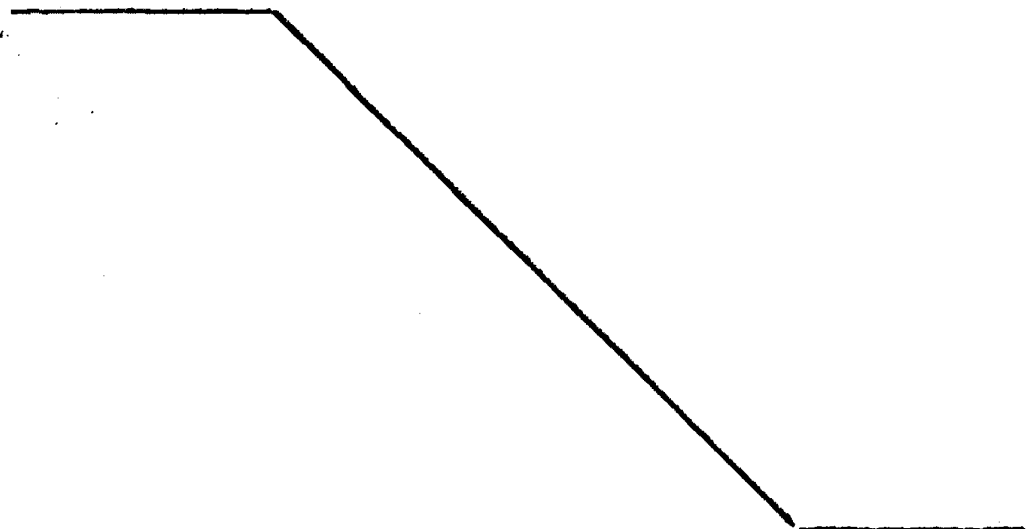




TABLA IV

259339

	A	B	C	D	E
Copolímero de etileno/ propileno o etileno/ buteno	80	80	80	80	80
Polibutadieno sódico	20	20	20	20	20
Caolín calcinado	100	100	100	100	100
Butilperóxido clorado terciario	4	4	4	4	4
Azufre	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45
Acido esteárico	-	6	6	6	6
Oxido de zinc	-	1,2	2,4	4,8	10
Constante de aislamien- to después de vulcani- zación en vapor (M $\Omega$ km)	0,042	130	2700	5800	2600
Constante de aislamien- to después de acondi- cionamiento	0,021	76	1060	2300	1440
AR% (Alargamiento)	650	600	700	700	500
CR kg/mm <sup>2</sup> (Resistencia a la tracción)	0,430	0,480	0,440	0,440	0,415
Absorción de agua des- pués de 7 días a 70°C (mg/pulgada cuadrada)	25	10,2	12,2	6,7	4,15

Debe añadirse que, según confirman otras numero-  
sas pruebas, la base en exceso no debe ser necesariamente  
idéntica a la base del jabón en la composición. Por ejem-  
plo, la composición puede hacerse partiendo directamente



259339

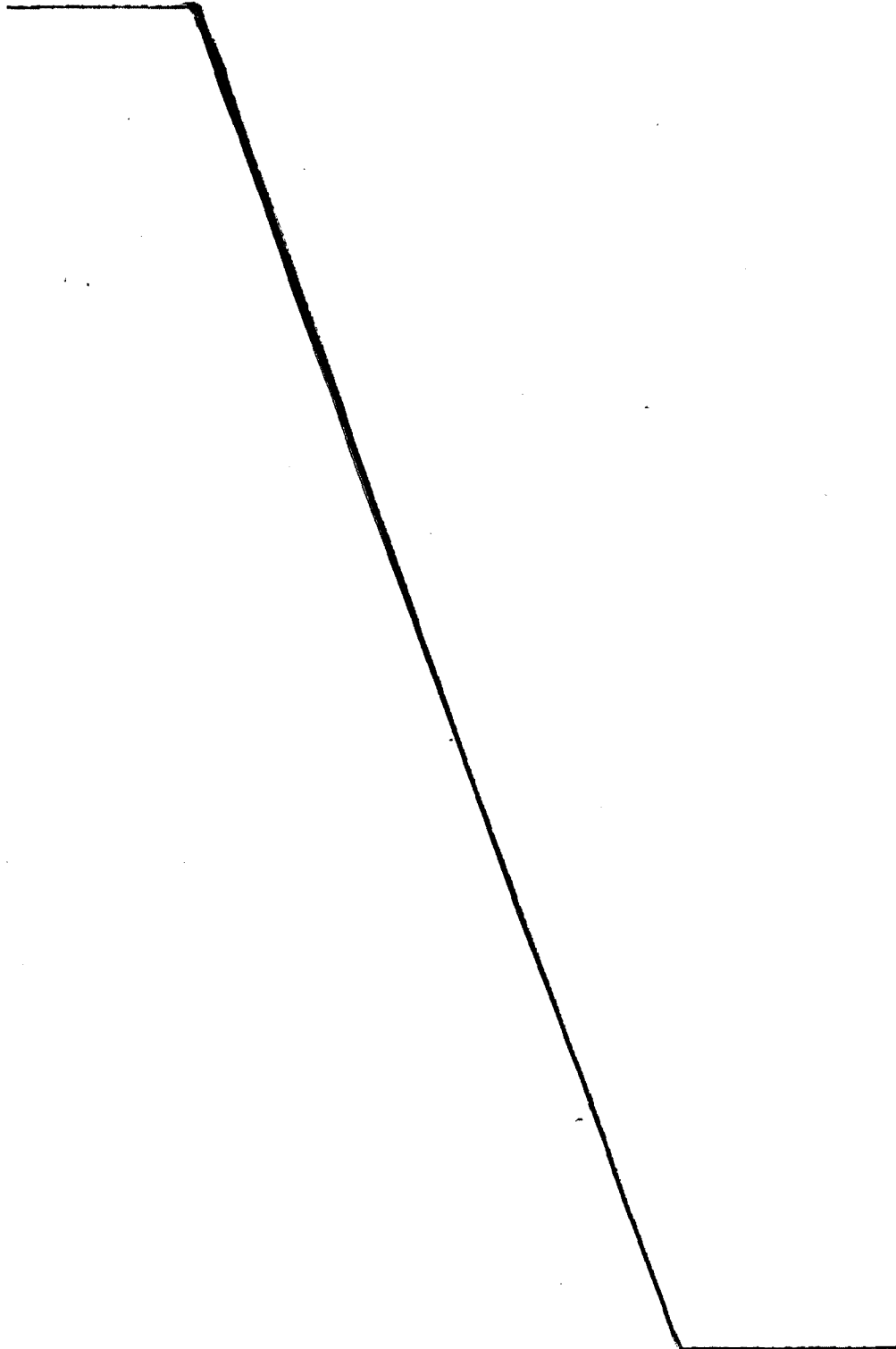
- del jabón de plomo y la base en exceso puede ser, por ejemplo, de óxido de zinc; o bien puede hacerse la composición partiendo, a manera de ejemplo, del ácido esteárico y los óxidos de plomo y zinc, hallándose los óxidos en conjunto en exceso sobre el ácido. Después del tratamiento subsiguiente (amasado, calandrado, extrusión, vulcanización)
5. los jabones de plomo y zinc están formados dentro de la composición mientras que los óxidos respectivos permanecen en parte en estado no combinado, con lo que se mejora el efecto debido a los jabones solos.
10. El grado del mencionado exceso de base metálica del jabón no puede fijarse de manera definida en este punto. De todos modos, se cree que los datos de la tabla precedente dan suficiente demostración a los expertos a este respecto. Así, puede verse que el aumento del
15. contenido de óxido de zinc implica cierta reducción en la resistencia a la tracción ( $CR \text{ kg/cm}^2$ ) acompañada por una reducción en el porcentaje de alargamiento ( $AR\%$ ). Se ve también que la constante de aislamiento de la mezcla E (que contiene 10 partes de óxido de zinc) es algo mayor
20. que la de la mezcla C, que contiene 2,4 partes de óxido únicamente, mientras que está claramente por debajo de la constante de la mezcla D, la cual contiene 4,8 partes de óxido. Es obvio, por lo tanto, que, aunque cierto exceso de base metálica da por resultado un aumento en la constante de aislamiento, el valor más favorable del exceso debe
25. determinarse en cada caso según las circunstancias y según los resultados que se deseen.

Respecto a la influencia de los diversos ácidos que se prevén en este invento, se remite a la table V, la

25933



cual resume los resultados obtenidos con doce mezclas (numeradas 1 a 12), en las cuales se emplearon diferentes ácidos que se creen ser representación de las diversas clases previstas.



253339

	1	2	3	4
Copolímero de etileno/propileno o etileno/buteno	80	80	80	80
Polibutadieno sódico	20	20	20	20
Caolín calcinado	100	100	100	100
Butilperóxido terciario clorado	4	4	4	4
Azufre	0,75	0,75	0,75	0,75
Oxido de plomo	1,5	10	10	10
Acido caprónico	-	2,5		
Acido caprílico			3,5	
Acido láurico				4,5
Acido palmítico				
Acido esteárico				
Acido oléico				
Acido benzoico				
Acido salicílico				
Acido beta-oxi-naftóico				
Colofonia				
Acido nafténico				
Constante de aislamiento después de vulcanización en vapor ( $M \Omega \text{ km}$ )	0,008 <sup>+</sup>	483	450	630
Constante de aislamiento después de acondicionamiento	0,018 <sup>+</sup>	850	720	1000

+ aumenta con el secado, pero vuelve a descender después

12 =



TABLA V.

5	6	7	8	9	10	11	12
80	80	80	80	80	80	80	80
20	20	20	20	20	20	20	20
100	100	100	100	100	100	100	100
4	4	4	4	4	4	4	4
0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
10	10	10	10	10	10	10	10
5,5	6	6	3	3	4	6	6
750	1800	830	65	3400	2600	8400	806
1100	1200	730	65	2000	2330	11600	1500

5. La mezcla 1 se preparó sin ningún ácido para tener un patrón de comparación. Sin embargo, las constantes de aislamiento (0,008 y 0,013) obtenidas con esta mezcla (lo mismo que con mezclas que comprenden copolímeros de etileno con alfa-olefinas, sin ningún contenido de jabón de zinc o de plomo) tienden generalmente a ascender al secarse el producto, pero este aumento no es significativo en realidad, pues enteramente anulado si se deja el producto durante cierto tiempo en un ambiente húmedo. Por el contrario, las constantes de aislamiento obtenidas con las mezclas 2 a 12 (y, en general, con las mezclas de acuerdo con este invento) pueden elevarse al máximo más allá de sus valores después del acondicionamiento que corresponde a la humedad máxima absorbida, pero no pueden disminuir en ningún caso.

10. La adición de los ácidos previstos por este invento, solos (o sea sin sus respectivas bases metálicas) no da resultados particularmente útiles.

EJEMPLO 4.

20. En la composición del Ejemplo 1 se substituyó el jabón metálico por 5 partes de ácido esteárico solo. Después de vulcanizar en vapor la composición resultante, se obtuvo una constante de aislamiento de 21 megohmios.km; el acondicionamiento en agua a 60°C llevó la constante a 28 megohmios.km

25. La adición de óxidos metálicos solos, tales como el PbO y el ZnO, da resultados todavía menos útiles.

EJEMPLO 5.

En la composición del Ejemplo 1 se substituyó el jabón metálico por óxido de plomo en varias proporciones. Los resultados fueron los siguientes:



TABLA VI

259339

Oxido de plomo	Constante de aislamiento	
	Dieléctrico después de vulcanización en vapor	Dieléctrico acondicionado en agua a 60°C
1,5	0,015	0,015
3	0,008	0,008
6	0,019	0,019
12	0,038	0,038

Los óxidos de zinc y de magnesio dieron resultados semejantes.

Se investigó también la influencia del agente vulcanizante y el azufre en los resultados obtenibles por la presencia de jabones metálicos.

#### EJEMPLO 6.

Se substituyó el peróxido butílico clorado para-terciario por dicumilperóxido y se obtuvo la composición siguiente:

Copolímero de etileno/propileno o etileno/buteno	80
Polibutadieno sódico	20
Caolín calcinado	100
Dicumilperóxido	2,5
Azufre	0,12

Después de vulcanización en vapor, la constante de aislamiento fué justamente de 3; el acondicionamiento en agua a 60°C elevó la constante a 6.

Una composición semejante mezclada con 10 partes



259339

de óxido de plomo y 5 partes de ácido esteárico mostró, después de vulcanización en vapor, una constante de aislamiento de 1,500 que, después de acondicionamiento en agua a 60°C, subió a 1,800.

5. Puede inferirse, en consecuencia, que la acción de los jabones a que se refiere este invento no es aceptada por la naturaleza del agente vulcanizante, por lo menos en cuanto concierne a los peróxidos.

E J E M P L O 7.

10. Para investigar la influencia del azufre, se prepararon dos mezclas de la composición siguiente:

	F	G
Copolímero de etileno/propileno o etileno/buteno	80	80
Polibutadieno sódico	20	20
Caolín calcinado	100	100
Acido esteárico	5	-
Oxido de zinc	10	-
Azufre	-	-
Butilperóxido clorado terciario	4	4

15. Después de vulcanización en vapor, las mezclas F y G mostraron una constante de aislamiento de 19,600 y 0,032 respectivamente; después de acondicionamiento en agua a 60°C, se halló que las constantes eran de 6860 y 0,014, respectivamente. Esto lleva a la conclusión de que el azufre no se relaciona de ningún modo con la acción debida a los jabones.



259339

Aunque los Ejemplos anteriores se refieren más particularmente a los óxidos de zinc y plomo, debe observarse que ciertas sales básicas de los mencionados metales presentan un efecto mejorante similar, debido al hecho de que son capaces de combinarse con los ácidos orgánicos añadidos a expensas de la parte básica de su molécula.

5.

EJEMPLO 8.

En la composición del Ejemplo 1 se substituyó el jabón metálico, en un caso por 5 partes de ácido esteárico y 10 partes de sulfato de plomo básico ( $PbSO_4 \cdot PbO$ ), y en otro caso por 5 partes de ácido esteárico y 10 partes de carbonato básico de plomo ( $2 Pb CO_3 \cdot Pb(OH)_2$ ). En el primer caso las constantes de aislamiento fueron de 650 y 950 (después de vulcanización y después de acondicionamiento en agua a  $60^\circ C$ , respectivamente), mientras que en el otro caso se obtuvieron constantes de aislamiento de 1,500 y 1,700, respectivamente.

10.

15.

Al repetir las pruebas con sales básicas en ausencia de ácido esteárico, la constante de aislamiento disminuyó a valores del orden de 0,01.

20.

Debe entenderse que este invento puede también llevarse a cabo empleando mezclas activas de jabón, tal como jabones mixtos ácido-grasos (estearina comercial, que comprende substancialmente una mezcla de ácidos esteárico y palmítico en proporciones variables) y mezclas de jabón que comprendan diferentes bases, con tal de que contengan zinc y/o plomo.

25.

Según otro aspecto de este invento, cualquiera de los llenadores de la mezcla puede actuar como vehículo físico para su ácido respectivo. Con este objeto, el ácido

30.



5. y el llenador pueden tratarse juntos previamente mediante procesos adecuados para hacer que las partículas del llenador se revistan o impregnen con el ácido, después de lo cual se carga en la mezcladora la mezcla resultante para amasarla con los demás componentes, a saber, los copolímeros, óxidos o sales básicas de los metales antes mencionados, el agente vulcanizante, etc.

10. A causa de sus grandes propiedades de aislamiento eléctrico, las composiciones de este invento pueden emplearse extensamente en todos los campos técnicos que requieren tales propiedades. En primer lugar cabe citar la técnica de los revestimientos aislantes para cables y conductores, envases aislantes, placas y suelos aislantes. Otro campo interesante de aplicación para las composiciones a que se  
15. refiere este invento lo constituyen los revestimientos protectores para tubos contra las corrientes parásitas y la corrosión en general, por ejemplo.

20. La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada 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 dentro del espíritu de las reivindicaciones.

25.



259339

259339

NOTA

Descrito el invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la patente italiana No. 12857/59 del 30 de julio de 1959.

5. 1. Mejoras referentes al procedimiento para la obtención de composiciones vulcanizables, caracterizadas por el hecho de que comprenden una preparación en la que intervienen copolímeros saturados amorfos de etileno con alfa-olefinas y peróxidos orgánicos y/o azufre como agentes vulcanizantes y que además contienen de 1 a 30 partes en peso, por 100 partes en peso de copolímero, de por lo menos un jabón metálico cuya base comprende zinc, plomo, cadmio, estaño o dos o más de estos metales, que está combinado con uno o más ácidos orgánicos.
10. 2. Mejoras según la reivindicación 1, en la cual se emplean de 5 a 30 partes en peso de jabón metálico.
15. 3. Mejoras en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 o 2, en las cuales la base del jabón comprende óxidos de plomo y/o zinc.
20. 4. Mejoras en conformidad con lo definido en la reivindicación 1 o 2, en las cuales la base del jabón comprende sales básicas de plomo y/o zinc.
25. 5. Mejoras en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en las cuales el ácido orgánico es un ácido de la serie alifática saturada que contiene más de 5 átomos de carbono.



6. Mejoras en conformidad con la reivindicación 5, en las cuales el ácido orgánico es ácido palmítico, ácido esteárico o ácido láurico.
5. 7. Mejoras en conformidad con lo definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en las cuales el ácido orgánico es un ácido de la serie alifática insaturada que tiene enlaces dobles, los cuales son substancialmente no reactivos en condiciones de vulcanización de la composición.
10. 8. Mejoras en conformidad con la reivindicación 7, en las cuales el ácido orgánico es ácido oléico.
9. Mejoras en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en las cuales el ácido orgánico es un ácido monocarboxílico cicloalifático o aromático.
15. 10. Mejoras en conformidad con la reivindicación 9, en las cuales el ácido orgánico es un ácido nafténico.
11. Mejoras en conformidad con la reivindicación 9, en las cuales el ácido orgánico es ácido benzoico.
20. 12. Mejoras en conformidad con la reivindicación 9, en las cuales el ácido orgánico es un homólogo del ácido benzoico.
13. Mejoras en conformidad con la reivindicación 9, en las cuales el ácido orgánico es ácido ortooxibenzoico o betaoxinaftoico.
25. 14. Mejoras en conformidad con la reivindicación 9, en las cuales el ácido orgánico es un homólogo del ácido ortooxibenzoico o betaoxinaftoico.
15. Mejoras en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en las cuales el ácido orgánico es un ácido resínico.
30. 16. Mejoras en conformidad con cualquiera de las

259339



reivindicaciones precedentes, en las cuales la base metálica se halla adicionalmente presente en estado libre.

5. 17. Mejoras en conformidad con la reivindicación 1, en las que el ácido orgánico y la base metálica se agregan a los ingredientes externos de la composición en condición no combinada mutuamente, formándose el jabón in situ en el curso de las fases subsiguientes de elaboración y vulcanización.

10. 18. Mejoras en conformidad con la reivindicación 17, en el cual uno por lo menos de los llenadores para las composiciones es utilizado como vehículo para el ácido.

19. Mejoras referentes al procedimiento para la obtención de composiciones vulcanizables.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veinte páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras, acompañadas de la documentación correspondiente.

Madrid, a 30 de Junio de 1.960.

PIRELLI SOCIETA PER AZIONI y  
MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER  
L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA.

20.

p. a.

R/pp.  
tr:jpt.