



1961

265370

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

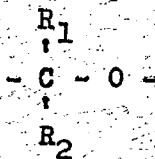
por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIMEROS LINEALES DE ELEVADO PESO MOLECULAR", a favor de la firma italiana MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA, domiciliada en Largo Guido Donegani, 1-2, MILAN (Italia).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos polímeros en los que una porción de las unidades monoméricas se deriva de la apertura del doble enlace carbonilo de una cetona. Dichos polímeros contienen, en efecto, unidades monoméricas de la fórmula

5.

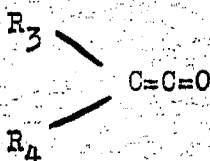




en que R_1 y R_2 son radicales alquilo o arilo iguales o diferentes.

Además de las unidades monoméricas de la fórmula general mencionada, estos nuevos productos poliméricos contiene también unidades monoméricas derivadas de cetenas de la fórmula general

5.



en que R_3 y R_4 son átomos de hidrógeno o grupos alquilo o arilo.

Se sabe que las cetenas pueden polimerizarse ya sea abriendo el enlace doble carbono-a-carbono o abriendo el enlace doble carbono-a-oxígeno.

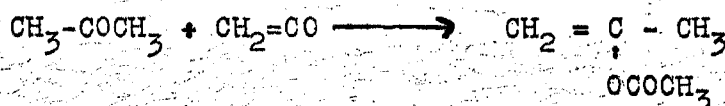
10.

También se sabe que haciendo reaccionar una cetena con un compuesto que contiene un grupo carbonilo (por ejemplo, una cetona) en presencia de diversos catalizadores, pueden obtenerse dos series de compuestos de peso molecular bajo. Con catalizadores de naturaleza ácida, tales como el ácido sulfúrico, el compuesto que contiene el grupo carbonilo reacciona en la forma enólica, proporcionando así el éster de un alcohol insaturado.

15.

Un ejemplo típico es la reacción de la acetona con una cetena, en presencia de ácido sulfúrico:

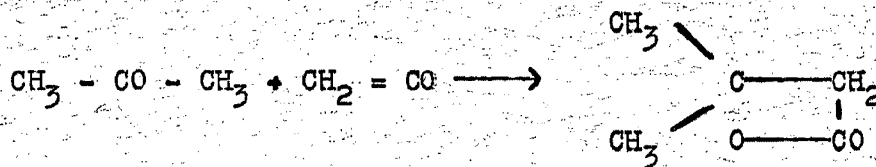
20.



265370³

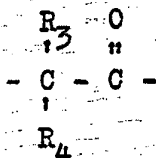


5. Empleando como catalizadores compuestos del tipo de Friedel Crafts que tienen actividad catiónica, tales como por ejemplo $AlCl_3$ o $ZnCl_2$, la reacción entre una cetena y una cetona conduce, por el contrario, a la formación de sustancias que contienen anillos de cuatro miembros, correspondientes a las beta-lactonas. Por ejemplo, haciendo reaccionar acetona con una cetena en presencia de $ZnCl_2$, se obtiene beta-metil-beta-butiro-lactona:



10. Ahora hemos descubierto, sorprendentemente, que por copolimerización de una cetena con una cetona pueden obtenerse macromoléculas lineales de peso molecular elevado.

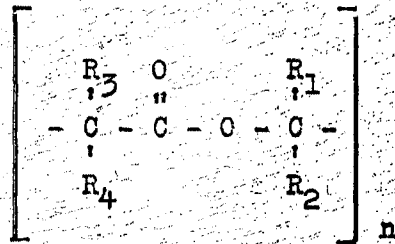
15. También hemos descubierto que esta copolimerización consiste en una poliadición alternada de los dos monómeros. En esta copolimerización, la cetena reacciona fácilmente por medio del enlace doble >C=C< proporcionando unidades monoméricas del tipo siguiente:



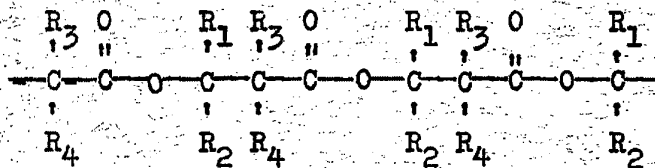
Hemos demostrado, como se ilustra aquí más adelante, que los nuevos copolímeros tienen estructura química regular, la cual puede representarse por la fórmula general:



265370



Las macromoléculas que forman los nuevos productos poliméricos de este invento, constan por consiguiente de secuencias largas del tipo:



5.

Cuando R_1 es igual a R_2 , y R_3 es igual a R_4 , los polímeros obtenidos aparecen sumamente cristalinos en examen con los rayos X.

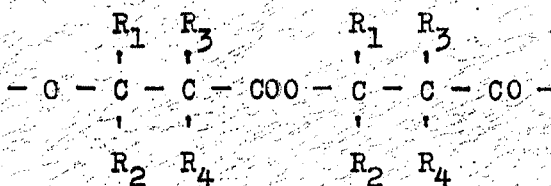
10.

Así, por ejemplo, el producto de copolimerización de la acetona con la dimetilcetena es sumamente cristalino al examen con los rayos X, incluso si el examen se efectúa sobre el polímero en forma de un polvo no orientado, obtenido directamente de la polimerización y no sometido a ningún tratamiento particular de revenido.

15.

Por este motivo los productos obtenidos por copolimerización de cetonas con cetonas pueden considerarse pertenecientes a la clase de los poliésteres correspondientes a la fórmula general

265370



Los poliésteres correspondientes a esta fórmula, en la que R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son todos distintos del hidrógeno, anteriormente y nosotros los hemos preparado por primera vez por medio de la mencionada polimerización de ceto-cetenas con cetonas.

5.

Por esterificación intramolecular de ácido beta-oxipiválico, Blaise y Marcilly (Bull. Soc. Chim. (3), 31, 308-1904-) obtuvieron un polímero que tiene la estructura siguiente: $HO-CH_2-C(CH_3)_2-COO-CH_2-C(CH_3)_2-COO-CH_2-C(CH_3)_2-COOH$, en la cual n es 4.

10.

Este producto se presentó como un polvo microcristalino, soluble en hidróxido sódico acuoso caliente, fácilmente saponificable a ácido oxipiválico e insoluble en la mayoría de los disolventes orgánicos.

15.

La estructura química de este poliéster corresponde a la de un copolímero de cetena con acetona, obtenido por el procedimiento de este invento, que a continuación se describirá con mayor detalle. Sin embargo, debe observarse que los productos de copolimerización obtenidos por nosotros tienen un peso molecular mucho mayor que el del producto aislado por Blaise y Marcilly; son insolubles en hidróxido sódico caliente, son escasamente saponificables incluso a temperaturas elevadas y son solubles en benceno hirviente.

20.

Los polímeros obtenidos según este invento a base de copolimerización de cetonas con ceto-cetenas no han podido obtenerse por los métodos conocidos hasta ahora para preparar po-

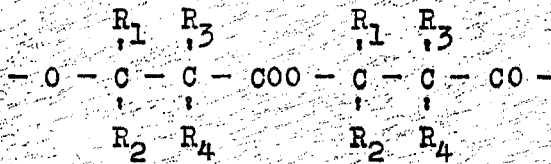
25.



265370

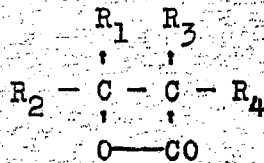
liésteres.

Igualmente, la preparación de poliésteres por apertura del anillo lactónico no puede realizarse en el caso de los poliésteres de la fórmula



5.

Para preparar un poliéster de este tipo sería necesario, en efecto, abrir una lactona de la fórmula



10.

Esta reacción, que es posible en el caso de la propiolactona (esto es, un caso en que R₁, R₂, R₃ y R₄ son átomos de hidrógeno) y en el caso de la beta-butirolactona (en que R₁ es metilo y R₂, R₃ y R₄ son átomos de hidrógeno), no puede desarrollarse para lactonas en que más átomos de hidrógeno están substituídos por grupos alkilo.

15.

Sabido es, en efecto, que en el último caso la reacción se desarrolla con eliminación de CO₂ y formación de una olefina (véase, por ejemplo, Zag, J. Amer. Chem. Soc. 72, 2998 -1950-). Hemos observado, por ejemplo, que calentando la alfa-alfa,beta-beta-tetrametil-propiolactona a 100°C en presencia de carbonato potásico en las condiciones adoptadas normalmente para preparar poliésteres a base de lactonas, se produce un desprendimiento de CO₂ y la formación cuantitativa de tetrametil-etileno.

30.

265370

3



También hemos tomado en consideración la posibilidad de que la beta-lactona pueda ser el primer producto reaccional de la cetena y la cetona y de que esta lactona, en las condiciones particulares de operación adoptadas por nosotros, proporcione un polímero por apertura del anillo lactónico.

5.

La realidad es, sin embargo, que si se substituye la lactona correspondiente por la mezcla cetena-cetona, sin variar las demás condiciones adoptadas para la copolimerización de acuerdo con este invento, no se observa ninguna formación de polímero.

10.

Por lo tanto, podemos excluir probablemente la posibilidad de que una lactona sea el intermediario estable en la copolimerización cetena-cetona.

15.

Los copolímeros de este invento constan de macromoléculas lineales de peso molecular elevado, según demuestran los valores de viscosidad específica de sus soluciones cloroformicas. Aunque el peso molecular exacto no puede calcularse fácilmente a base de estos valores de viscosidad, sin embargo, tomando también en cuenta la insolubilidad en acetona hirviente de algunos de los productos de este invento, podemos asumir

20.

que los nuevos polímeros tienen un peso molecular superior, por lo menos, a 10,000. Se sabe, en efecto, que los productos de estructura similar a la de los poliésteres son insolubles en la acetona hirviente cuando poseen pesos moleculares superiores a 10,000.

25.

La composición de los nuevos copolímeros, correspondiente a un contenido equimolar de cetenas o cetonas, se determinó por el análisis elemental de los productos obtenidos, y en algunos casos (por ejemplo, para el copolímero de la dimetil-cetena con la acetofenona) esta composición se confirmó tam-

30.



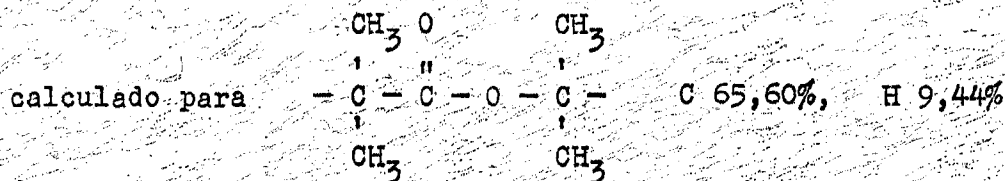
265370

bién por análisis físico-químico, por ejemplo mediante espectrografía infrarroja.

La estructura química de los nuevos copolímeros se demostró por métodos químicos. Por ejemplo, en el caso del copolímero acetona/dimetil-cetena, el análisis elemental dió los resultados siguientes:

5.

Hallado C 65,98%, H 9,55%

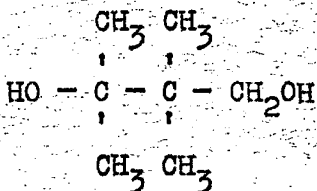


La regularidad de encadenamiento de las dos unidades monoméricas pudo preverse por la gran cristalinidad observada en el examen con los rayos X.

10.

Además, reduciendo este copolímero con LiAlH₄ en una solución de tetrahidrofurano, hemos aislado, con muy buenos rendimientos, un producto que puede cristalizarse en éter de petróleo de ebullición baja y que tiene un punto de fusión de 138-140°C. El análisis elemental y la determinación crioscópica han dado resultados que coinciden con la fórmula

15.



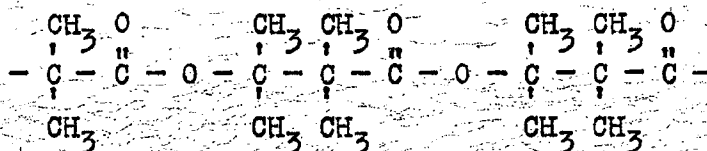
correspondiente al 1,1,2,2-tetrametil-propanediol-1-3.

El examen infrarrojo ha confirmado también la fórmula mencionada.

205370



Los resultados de esta hidrogenólisis muestran que las macromoléculas del copolímero de partida dimetilcetena-acetona constan de largas secuencias del tipo



5. De los productos brutos obtenidos por copolimerización de acetona y dimetil-cetena, pueden aislarse, por extracción con disolventes apropiados, fracciones que tienen peso molecular diferente, pero presentan en todos los casos la misma estructura cristalina cuando se examinan con los rayos X. Los disolventes que pueden emplearse para este fin son, por ejemplo, la acetona, el éter dietílico o el benceno.

10.

Los copolímeros de dimetil-cetena con acetona tienen un punto de fusión de 170°C aproximadamente y funden sin descomposición.

15. Los copolímeros de cetonas con cetenas o con aldocetenas o cetocetenas, se preparan, según este invento, por copolimerización de los monómeros en presencia de catalizadores constituidos por compuestos organometálicos tales como los alquilos o los arilos de metales alcalinos.

20. De preferencia se usan catalizadores constituidos por alquilos, arilos o alkilarilos de litio, tales como metil-litio, butil-litio, amil-litio, fenil-litio o feniletillitio.

25. La copolimerización puede llevarse a cabo a temperaturas comprendidas entre -100°C y la temperatura ambiente, de preferencia entre -80°C y -30°C.

-10- 265370



Puede ser ventajoso actuar a temperatura baja, pues a la temperatura ambiente la reacción resulta a veces demasiado rápida y, en algunos casos, incluso explosiva.

5. La copolimerización puede efectuarse como copolimerización en bloque, en ausencia de disolventes, pero es preferible actuar en presencia de un disolvente que, reduciendo la concentración monomérica, ocasione una disminución en la rapidez de la reacción, que de otro modo podría ser demasiado elevada.

10. Como diluentes pueden emplearse disolventes que no reaccionen con los monómeros o con los catalizadores en las condiciones de polimerización y que no solidifiquen a la temperatura de la reacción. Por ejemplo, pueden emplearse propano, pentano, n-heptano, isooctano, tolueno o éter dietílico.

15. La polimerización puede llevarse a cabo en diversas condiciones operativas, ya sea en forma continua o por partidas. El catalizador o su solución pueden añadirse al monómero o a una solución del monómero enfriada a la temperatura de polimerización por regulación de la rapidez con que se añade el catalizador según la actividad particular del catalizador que se emplee.

20. Según las condiciones de polimerización, pueden existir algunas diferencias en el peso molecular de los polímeros obtenidos, tal como resulta de su diferente solubilidad en los disolventes orgánicos. Así, copolimerizando dimetil-cetena y acetona en solución de tolueno con adición rápida del catalizador, se obtiene un polímero que es extraíble en el 50% con acetona hirviente y totalmente extraíble con éter hirviente. Por el contrario, procediendo en condiciones reguladas, por ejemplo añadiendo lentamente a una solución de butil-litio en tolueno una mezcla equimolar de acetona/dimetil-cetena, se obtiene un políme

25.

30.



265370

ro del que únicamente el 20% es extraíble con acetona hirviente. Una ulterior extracción con éter permite extraer el 4% del polímero de partida, mientras que el residuo de la extracción etérea es totalmente extraíble con benceno.

5. Los copolímeros de este invento pueden emplearse en el campo de los plásticos; los productos cristalinos, como por ejemplo el copolímero de dimetil-cetena con acetona, puede utilizarse para preparar películas y fibras textiles orientadas.

10. Las fibras extruídas de la masa fundida pueden recristalizarse fácilmente por tratamiento con agua a 70-100°C.

Los ejemplos que se dan a continuación tienen por objeto ilustrar este invento.

EJEMPLO 1.

15. En un gran tubo de ensayo graduado, de vidrio "Pyrex", provisto de tapón de vidrio esmerilado y llave lateral para la introducción de nitrógeno y mantenido en un baño de refrigeración a -78°C, se introduce 10 cc de dimetil-cetona, recién destilada en atmósfera inerte, 20 cc de tolueno anhidro y 10 cc de acetona, purificada con $KMnO_4$ y rectificada.

20. Se agita la mezcla y se añade lentamente 1 cc de una solución 1,8 molar de butil-litio en benceno. Al cabo de unos segundos se inicia la reacción, con considerable desarrollo de calor.

25. Conectando el tubo de ensayo con una válvula de mercurio por medio de la llave lateral, se evita un exceso de presión dentro del recipiente reaccional. Al cabo de unos 5 minutos el desarrollo de calor se reduce considerablemente y la masa reaccional está casi sólida. Al propio tiempo, se desvanece el intenso color amarillo del principio, a causa de la desaparición de la mayor parte del monómero de dimetil-cetena.

30.

265370



5. Agregando metanol, la masa reaccional se vuelve completamente blanca, pero la mayor parte de ella permanece sin disolver, en forma de un polvo blanco. El producto obtenido se lava en frío y en caliente. Después de secar, se aísla 8 g de un polímero blanco, sólido y pulverulento. El polímero bruto es soluble en tetrahidrofurano y en dioxano en caliente, casi completamente soluble en benceno frío y un poco menos soluble en ciclohexano.

10. Por el examen con los rayos X el polímero bruto da un espectro de difracción correspondiente a una estructura sumamente cristalina. Una muestra calentada en un tubo de vidrio sobre un bloque de cobre empieza a fundir alrededor de los 160°C, sin descomposición. El fraccionamiento con disolventes calientes da los valores siguientes:

| | |
|--------------------|-----|
| Extracto acetónico | 50% |
| Extracto etéreo | 50% |

15. El polímero no se altera perceptiblemente por calentamiento prolongado con una solución hidroalcohólica de NaOH. La viscosidad intrínseca de la fracción soluble en éter, determinada en cloroformo a 30°C, es de 0,37.

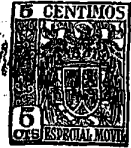
EJEMPLO - 2.

20. Procedimiento en la forma descrita en el anterior ejemplo, se introducen, en un gran tubo de ensayo refrigerado a -78°C, 10 cc de dimetil-cetena, 10 cc de acetona y 40 cc de tolueno. La adición de 0,5 cc de una solución 1,4 molar de butil-litio ocasiona una reacción de polimerización mucho más lenta. Al cabo de 12 horas, sin embargo, la masa reaccional está completamente sólida. Se coagula y lava repetidamente con metanol; después de secar, se obtienen 11,5 g de polímero blan-

25.

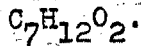
265370

31



co.

40% del producto total se extrae con acetona caliente; el residuo es completamente extraíble con éter caliente. Ambas fracciones son cristalinas al examen con los rayos X y los porcentajes de carbón e hidrógeno determinados por análisis elemental corresponden a una composición



EJEMPLO 3.

Un matraz de 3 cuellos de 100 cc de capacidad y provisto de agitador y embudo de llave con camisa de refrigeración, se inmerge en un baño refrigerante a $-78^{\circ}C$.

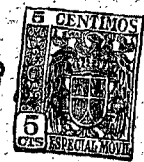
Se introducen bajo nitrógeno 60 cc de heptano y 1 cc de una solución 0,96 molar de butil-litio en éter de petróleo. Al mismo tiempo se prepara en el embudo de llave, refrigerado también con una solución saturada de CO_2 en metanol, una solución de 10 cc de acetona, 8 cc de dimetil-cetena y 20 cc de n-heptano.

La mezcla monomérica se añade lentamente a gotas mientras se agita la solución catalizadora. Tan pronto como la mezcla monomérica entra en contacto con la solución de butil-litio, en color amarillo desaparece casi completamente. La adición del monómero se termina al cabo de unos 30 minutos y se deja reposar la mezcla durante varias horas antes de añadir metanol.

El polímero seco tiene un aspecto fibroso y pesa 6 g. Por fraccionamiento con disolventes calientes, se obtienen las siguientes fracciones:

| | |
|--------------------------|-------|
| extracto acetónico | 20% |
| extracto etéreo | 4,2% |
| extracto bencénico | 74,3% |
| residuo de la extracción | 1,5% |

14 285370



Una muestra del polímero bruto se calienta en un tubo de vidrio sobre un bloque de cobre; la masa empieza a fundir únicamente por encima de 165°C.

EJEMPLO 4.

5. 10 cc de dimetil-cetena y 16 cc de acetofenona disueltos en 40 cc de tolueno anhidro se hacen reaccionar actuando en la forma descrita en el ejemplo 1. Como catalizador se emplea 0,1 cc de una solución 3,6 molar de butil-litio en éter de petróleo. El baño refrigerador se
10. mantiene a -20°C para evitar la separación de la acetofenona en estado sólido. Unos minutos después de iniciarse la polimerización, la viscosidad de la solución aumenta rápidamente y en el fondo del recipiente reaccional se forma lentamente un sólido blanco.
15. Al cabo de una noche, la masa está casi completamente solidificada. El polímero, coagulado con metanol y secado, pesa 17 g. Es soluble en tetracloruro de carbono, benceno, ciclohexanona y ciclohexano, a temperatura de 30°C; la solubilidad en tetrahidrofurano es un poco menor.
20. Al examen con los rayos X el polímero bruto no aparece cristalino. El producto no sufre alteración por calentamiento hasta 160°C y luego se reblandece dentro de una escala de 30°C. El fraccionamiento con disolventes calientes permite separar los siguientes extractos:
- 25.
- | | |
|--------------------|------|
| extracto acetónico | 93 % |
| extracto estéreo | 4,5% |
| residuo | 2,5% |
- La última fracción tiene una viscosidad intrínseca, determinada en cloroformo a 30°C, de 0,206.



265370

EJEMPLO 5.

En un gran tubo de ensayo de 200 cc como el descrito en el ejemplo 1 se introducen sucesivamente, mientras se agita, 80 cc de heptano, 20 cc de dimetilcetena y 20 cc de p-cloroacetofenona.

5.

Se inmerge el tubo de ensayo en un baño de metanol saturado con CO₂ y se añaden 0,2 cc de una solución 0,96 molar de butil-litio en éter de petróleo de ebullición baja.

10.

Para obviar la escasa solubilidad de la p-cloroacetofenona a temperaturas bajas, el baño refrigerador se mantiene a -20°C. La masa solidifica lentamente y el color inicial se vuelve menos intenso. Al cabo de 12 horas se coagula el polímero con metanol. El polímero, que al principio era esponjoso,

15.

se vuelve granuloso. Se le lava cuidadosamente con metanol frío y caliente; después de secar se obtienen 18 g de polímero blanco. El polímero, por análisis cuantitativo, muestra la presencia de cloro y es amorfo al examen con los rayos X.

20.

Una muestra calentada en un tubo pequeño sobre un bloque de cobre, permanece inalterada hasta 140°C y luego se vuelve lentamente viscosa, pero se mantiene incolora.

EJEMPLO 6.

Se hacen reaccionar, en la forma descrita en el ejemplo 1, acetona y dimetil-cetena con una relación molar de 10:1 aproximadamente; más particularmente, se hacen reaccionar 30 cc de acetona y 3 cc de dimetil-cetena.

25.

A la solución de los dos monómeros, mantenida a -80°C, se añaden lentamente 2 cc de una solución 0,15 molar de butil-litio en benceno.

30.

Luego se ajusta a -60°C la temperatura del recipiente reaccional, y al cabo de una hora la masa está completamente gelificada. Después de 8 horas se precipita con metanol un po-

265370



límero pulverulento blanco; una vez lavado y secado, el polí-
mero pesa 2,9 gramos. Una muestra del producto bruto presenta
un espectro de difracción a los rayos X idéntico al del copolí-
mero obtenido en el ejemplo 1 con una relación equimolar de los
monómeros.

5.

El examen infrarrojo muestra también que los polímeros
obtenidos empleando diferentes relaciones de los monómeros tie-
nen la misma estructura.

EJEMPLO 7.

10.

Se disuelven en 60 cc de heptano a -20°C, 6 cc de di-
metil-cetena y 30 cc de acetofenona. Procediendo en la forma
descrita en el ejemplo 1, se añaden 0,3 cc de una solución
0,95 molar de butil-litio en éter de petróleo. El producto de
la polimerización se coagula y se lava; su peso es de 2,4 g.

15.

El espectro infrarrojo aparece idéntico al del polí-
mero obtenido en el ejemplo 4 a base de una mezcla equimolar
de los monómeros.

Por análisis elemental se confirma la estructura alter-
nante del copolímero.

| | | |
|--|-------|------|
| Hallado | C% | H% |
| | 75,90 | 7,65 |
| Calculado para | | |
| $ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ -\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{C}- \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{O} \quad \text{CH}_3 \end{array} $ | 75,79 | 7,65 |

3 M

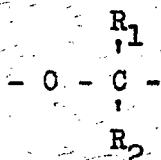


NOTA

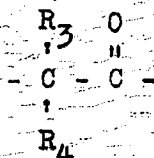
265370

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad italiana Nº 3808/60 del 4 de marzo de 1.960.

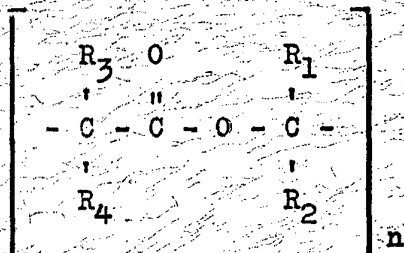
1. Un procedimiento para la preparación de polímeros lineales de elevado peso molecular, superior a 10 000 y que contienen unidades monoméricas



y unidades monoméricas



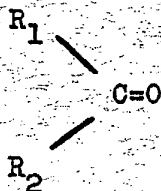
10. en la que R_1 y R_2 son grupos alkilo o arilo iguales o diferentes, mientras que R_3 y R_4 son átomos de hidrógeno o grupos alkilo o arilo iguales o diferentes, teniendo los mencionados polímeros la estructura periódica



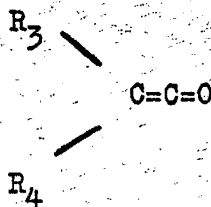


el cual procedimiento comprende el hacer reaccionar una cetona

265370



con una cetona



en presencia de un compuesto organometálico de un metal alcalino como catalizador.

5.

2. Un procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, realizado en presencia de un disolvente que es inerte tanto para los monómeros como para el catalizador.

10.

3. Un procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 2, en que se emplea como disolvente un hidrocarburo o éter alifático o aromático.

15.

4. Un procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, efectuado en ausencia de cualquier disolvente inerte, pero con un exceso de cetona.

5. Un procedimiento en conformidad con lo definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, efectuado a temperaturas desde -100°C hasta la temperatura ambiente.

265370

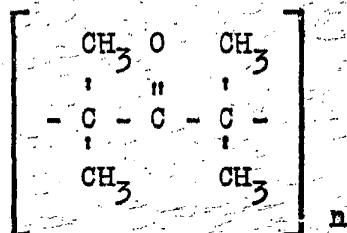


- 19 -

6. Un procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 5, en que la temperatura es de -30°C a -80°C.

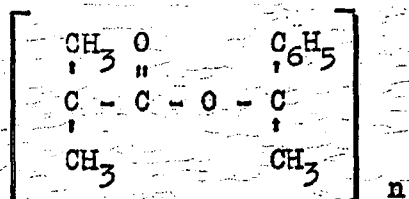
7. Un procedimiento en conformidad con lo definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en que se emplea como catalizador un compuesto de alquil-litio, aril-litio o alkilaril-litio.

8. Un procedimiento en conformidad con lo definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en que se polimeriza una mezcla de acetona y dimetil-cetena y en que se obtienen polímeros lineales cristalinos de peso molecular elevado, que tiene la estructura periódica:



y poseen un punto de fusión superior a 160°C.

9. Un procedimiento en conformidad con lo definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en que se polimeriza una mezcla de acetofenona y dimetil-cetena y en que se obtiene un polímero lineal amorfo de peso molecular elevado que tiene la estructura periódica:

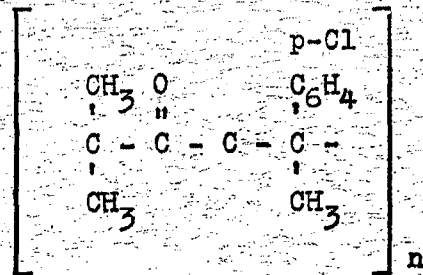


3 M



265370

10. Un procedimiento en conformidad con lo definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en que se emplea una mezcla de p-cloro-acetofenona y dimetil-cetena y en que se obtiene un polímero lineal amorfo de peso molecular elevado que tiene la estructura periódica:
- 5.



11. Un procedimiento para la preparación de polímeros lineales de elevado peso molecular.

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.

10.

Madrid, a 3 de marzo de 1.961.

MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA
MINERARIA E CHIMICA.

p. a.

JAI ME ICERN MICALLES
P.P.

R/pp.
tr:sb.