

409260



PATENTE DE INVENCION

409260

Int. Cl.: C03F

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE POLIMEROS Y COPOLIMEROS
DE ISOBUTILENO"

Solicitante: SNAM PROGETTI S.p.A.,
entidad italiana, establecida en
MILAN (Italia), Corso Venezia, 16.

Prioridad: Solicitud de Patente N° 31726 A/71,
depositada en Italia en
26 de Noviembre de 1971.

409260



La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de polímeros y copolímeros de isobutileno, mediante la utilización de un particular sistema catalizador que permite el empleo de temperaturas de reacción más elevadas que las hasta ahora utilizadas industrialmente; la invención permite también obtener mayores rendimientos en polímeros con un mayor peso molecular y generalmente con mejores propiedades, dependiendo lógicamente de las condiciones operativas escogidas y de otros factores conocidos en el propio campo de la técnica.

Más particularmente, la invención se refiere a la producción de caucho butílico.

Es bien sabido que el caucho butílico se produce industrialmente por medio de un proceso de copolimerización logrado mediante la utilización de iniciadores del tipo catiónico. En particular, la copolimerización se consigue utilizando $AlCl_3$ en una solución de cloruro de etilo o de cloruro de metilo a $-100^{\circ}C$.

El uso de un catalizador sólido insoluble en disolventes hidrocarburos comunes y solo ligeramente soluble en disolventes que contengan cloro, ha creado muchas dificultades en la realización de un control eficaz de esta reacción. Se recuerda que la preparación de la solución catalizadora era ya algo compleja y que, en general, se llevaba a cabo por medio del paso de una corriente de cloruro de etilo o de cloruro de metilo sobre un lecho de tricloruro sólido de aluminio. También la subsiguiente

409260



determinación de la concentración del catalizador, que se logra por valoración del AlCl_3 , resulta todavía muy compleja y da a menudo resultados por completo inesperados.

5 De todo lo dicho resulta evidente que en los últimos tiempos ha habido un enorme esfuerzo por parte de varios investigadores e industrias interesados en la producción de este tipo de caucho, encaminado al descubrimiento de nuevos sistemas catalizadores que puedan simultáneamente
10 resolver los problemas de la dosificación del catalizador y de la elevación de la temperatura de polimerización sin perjudicar, desde luego, las propiedades del caucho y, particularmente, sin disminuir el valor de su peso molecular. Algunos investigadores han perfeccionado recién
15 temente un nuevo sistema catalizador soluble que permite la obtención de caucho butílico de un elevado peso molecular a temperaturas considerablemente mayores que las utilizadas normalmente en procedimientos industriales.

El sistema en cuestión deriva de una combinación de
20 un haluro de Friedel-Crafts "modificado", por ejemplo AlEt_2Cl , con un cocatalizador apropiado. Dichos haluros no son usualmente capaces de iniciar por sí solos la polimerización de isobutileno, o de mezclas de isobutileno-monómeros-dienos, u otros monómeros que normalmente
25 polimerizan con un mecanismo de tipo catiónico.

La polimerización o copolimerización comienza tan sólo cuando se introduce el cocatalizador. Este cocata-

409260



lizador puede estar compuesto de sustancias capaces de
producir protones, tales como por ejemplo HCl y otros
ácidos de Brönsted, o por una sustancia capaz de propor-
cionar iones de carbono, tal como por ejemplo cloruro de
5 t-butilo.

La propia entidad solicitante es propietaria de una
solicitud de patente relativa a un procedimiento para la
producción de caucho butílico por medio de la utilización
de un sistema catalizador constituido por un compuesto
10 de aluminio reductor y por un cocatalizador capaz de pro-
porcionar cationes por interacción con el catalizador.
El cocatalizador puede ser un halógeno introducido como
tal u otros compuestos interhalógenos.

El procedimiento que ha sido ahora perfeccionado por
15 la entidad solicitante y que constituye el objeto de es-
ta solicitud, presenta todas las ventajas de los siste-
mas catalizadores antes mencionados, estando dichas ven-
tajas esencialmente relacionadas con una considerable fa-
cilidad en el control de la reacción de polimerización
20 debida a la solubilidad de dichos catalizadores en disol-
ventes orgánicos comunes, de forma que siempre que sea
necesario es posible operar con cantidades mínimas de di-
solvente e incluso con total ausencia de éste, en cuyo
caso el propio monómero no reaccionado actúa como diluen-
25 te.

Con respecto a los procedimientos que utilizan halu-
ros de dialquil-aluminio y ácidos fuertes, el procedimien-

409260



to según la invención presenta también la ventaja de obtener productos de peso molecular igual o a veces más elevado y temperaturas de reacción incluso más elevadas. Tiene también una mayor regularidad en el proceso de polimerización, permitiendo de hecho un mejor control de la temperatura y por tanto una mayor regularidad en los polímeros producidos.

Por consiguiente, con respecto a los sistemas que utilizan soluciones halogenadas o de compuestos interhalógenos, el procedimiento según la invención tiene la gran ventaja de una mayor facilidad en el manejo de los compuestos utilizados como catalizadores. Por otra parte, tiene también la ventaja de una mayor facilidad en la dosificación del cocatalizador, incluso eventualmente durante la polimerización, en comparación con los ácidos de Brönsted, y es más económico con respecto a los cocatalizadores constituidos por haluros alquílicos, especialmente teniendo en cuenta el elevado grado de pureza que deben poseer.

Aunque la presente invención se refiere esencialmente a la producción de caucho butílico, en vista del interés industrial de este producto, resultará fácil para el experto en la materia, que utilice el sistema catalizador descrito en esta memoria, encontrar las condiciones ideales para la copolimerización de monómeros diferentes.

En particular, las mono-olefinas utilizables pueden incluir un número de átomos de carbono comprendido entre 4 y 7 ($C_4 \div C_7$), mientras que la multiolefina está gene-

409260

2



ralmente constituida por diolefina conjugada con un número de átomos de carbono comprendido entre 4 y 14 ($C_4 \div C_{14}$), tal como isopreno, butadieno, 2,3dimetil 1,3 butadieno, en tanto que como ejemplos de la primera pueden citarse
5 isobuteno, 2-metil-buteno-1, 3-metil-buteno-1, 2-metil-buteno-2, 4-metil-penteno-1.

Como ya se ha mencionado, sólo el gran interés industrial ha impulsado a la entidad solicitante a limitar sus ejemplos al caso del caucho butílico, es decir a la copo-
10 limerización de isobutileno e isopreno, en cantidades variables entre el 90 y el 99,5 % en peso de isobutileno y del 10 al 0,5 % en peso de isopreno.

Los medios de reacción empleados son aquellos que se utilizan normalmente en la técnica, es decir cloruro
15 de etilo, cloruro de metilo o cloruro de metileno. Sin embargo, también pueden utilizarse las composiciones de hidrocarburos que sean líquidas a la temperatura de reacción, como por ejemplo pentano, isopentano, n-heptano, ciclohexano, o incluso disolventes mantenidos en una
20 fase líquida a la temperatura de reacción, tales como por ejemplo el monómero o los monómeros utilizados.

Los pesos moleculares de los productos obtenidos varían en un amplio intervalo de acuerdo con las condiciones adoptadas.

25 Los sistemas catalíticos utilizables en el procedimiento según la invención están constituidos por haluros de Friedel-Crafts que se hacen reaccionar con compuestos

409260

2



de otros metales que sean capaces de formar compuestos complejos o de reaccionar con los haluros arriba mencionados.

Ejemplos de haluros de Friedel-Crafts que se pueden utilizar según la invención son los del tipo de ácidos de Lewis, y particularmente aquellos seleccionados de entre: Al Cl_3 , Al Br_3 , Al Et Cl_2 , Ti Cl_4 , Sn Cl_4 , Si Cl_4 , VOCl_4 , BF_3 , $\text{Al}_2 \text{ Et}_3 \text{ Cl}_3$, Sb Cl_5 , Sb F_5 , Fe Cl_3 , VOCl_3 , Zr Cl_4 , Al I_3 , Ga Cl_3 , etc.

Ejemplos de compuestos capaces de reaccionar con los ácidos arriba citados, se encuentran entre las sales organometálicas, alcoholadas, orgánicas, los compuestos arénicos, y compuestos similares de numerosos metales o metaloides que por sí solos son completamente inactivos en la copolimerización de isobutileno.

Más especialmente, estos últimos compuestos pueden seleccionarse de entre Sn R_4 , Si R_4 , $\text{Ti Cl}_2 (\text{OR})_2$, Ti (OR)_4 , Pb R_4 , VO(OR)_3 , $(\text{C}_5\text{H}_5)_2 \text{ Ti (C}_6\text{H}_6)_2$, $\text{Ti (CH}_3)_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{ Ti (arilo)}_4$, etc.

El catalizador puede obtenerse por interacción "in situ" de ambos componentes, o bien puede realizarse bajo las condiciones más diversas que son fácilmente pre-
visibles por las personas entendidas en la materia.

Los pesos moleculares de los polímeros preparados en los ejemplos que siguen fueron obtenidos por mediciones viscosimétricas de soluciones del polímero en ciclohexano a 30°C . Después de haber determinado la viscosidad intrín-

409260



seca por extrapolación en $C=0$ de las curvas $\ln \eta_r/c$ y $\ln \eta_{sp}/c$; el peso molecular medio de cada polímero simple se calculó por la siguiente ecuación:

$$\ln M_v = 11,98 + 1,452 \ln [\eta]$$

5 La invención queda más claramente comprensible después del examen de los siguientes ejemplos, que no deben ser tomados sin embargo como limitativos.

Ejemplo 1

Se utilizó un reactor tubular enteramente de vidrio,
10 de una capacidad de 300cm^3 , provisto de un agitador mecánico y de una envoltura térmica, calentado previamente a la llama en corriente seca de argón y mantenido durante la ejecución del experimento bajo una ligera sobrepresión de argón (20-30 torr con respecto a la presión atmosférica). Se condensaron 80cm^3 de CH_3Cl , y luego se introdujeron 28,4 g de isobutileno, y 0,84 g de isopreno, llevándose la temperatura a -40°C por medio de un baño termostático. En un recipiente esférico separado se introdujeron, operando en ambiente de argón seco, 5cm^3 de
15 CH_2Cl_2 , y luego se adicionaron, a temperatura ambiente, 0,2 mmoles de $\text{Ti}(\text{O}-n\text{C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_2$ y 0,3 mmoles de Al Et Cl_2 . Después de cinco minutos se enfrió la mezcla obtenida a -40°C y se la añadió luego lentamente a la mezcla de reacción en un período de 2 minutos, lo cual dió lugar a un
20 aumento de la temperatura de 7°C .

Después de continuar agitando la mezcla durante 10 minutos, se obtuvieron 16,50 g de polímero seco (rendimien-

409260



to = 58,2 %) que presentaba un valor de $[\eta] = 1,95$ dl/g determinado en ciclohexano, el cual corresponde a un peso molecular viscosimétrico medio igual a 400.000, y a un contenido de insaturaciones determinado iodométricamente, correspondiente al 2,5 % en peso de isopreno.

El polímero obtenido se sometió a vulcanización en placas ranuradas mediante una mezcla de la composición siguiente, preparada en un mezclador de cilindros abierto:

10	Polímero	100 partes
	EPC negro	50 "
	Antioxidante 2246	1 "
	ZnO	5 "
	Acido esteárico	3 "
15	Azufre	2 "
	MB-TDS (mercapto-benzotiazol-disulfuro)	0,5 "
	TMTD (tetrametil-tiuram-disulfuro)	1 "

La mezcla se vulcanizó a 153°C durante 40 y 60 minutos. Las propiedades del producto vulcanizado se incluyen en la Tabla 1; la Tabla 2 muestra a fines de comparación las propiedades de una muestra típica de caucho butílico comercial determinadas en las mismas condiciones.

Tabla 1

25	Tiempo de vulcanización (minutos)	40	60
	Módulo al 100 % (kg/cm^2)	15	16
	Módulo al 200 % "	27	29



	Módulo al 300 % (kg/cm ²)	48	53
	Carga de rotura "	216	206
	Alargamiento de rotura (%)	710	650
	Deformación permanente (%)	33	38
5	<u>Tabla 2</u>		
	Tiempo de vulcanización (minutos)x)	40	60
	Módulo al 100 % (kg/cm ²)	15	16
	Módulo al 200 % "	27	33
	Módulo al 300 % "	47	58
10	Carga de rotura "	209	210
	Alargamiento de rotura (%)	715	650
	Deformación permanente (%)	29	29

x) Caucho butílico Enyay B 218 con un peso molecular viscosimétrico igual a alrededor de 450.000 y un contenido de insaturaciones correspondiente al 2,15 % del peso de isopreno.

Los resultados especificados muestran que el polímero obtenido en este experimento, realizado a una temperatura comprendida entre -33 y -40°C, presenta en su vulcanización propiedades que son muy similares a las del caucho butílico comercial, el cual, como es bien sabido, se produce a una temperatura inferior a -100°C.

Ejemplo 2

Se operó en las mismas condiciones y con las mismas cantidades de reactivos indicadas en el ejemplo precedente, con la diferencia de que la polimerización se inició mediante Al Et Cl₂ solo. Se utilizaron 0,1 mmoles de

409260



Al Et Cl₂, obteniéndose 17,4 g de polímero seco (rendimiento = 61,3 %) con un $[\eta] = 0,66$ dl/g ($PM_v = 80.000$), pegajoso y con propiedades completamente insatisfactorias para su aplicación práctica.

5 Ejemplo 3

Se operó en las mismas condiciones y con las mismas cantidades de reactivos indicadas en el ejemplo 1, con la diferencia de que se hizo reaccionar a temperatura ambiente 0,2 mmoles de VO(n. C₄H₉)Cl₂ con 0,3 mmoles de Al Et Cl₂. La solución catalítica se añadió en un período de 8 minutos, lo cual dió lugar a un aumento de la temperatura de 4°C en la mezcla de reacción. Se obtuvo la formación de 21 g de polímero (rendimiento = 73,8 %) con un $[\eta] = 1,46$ dl/g, correspondiente a un peso molecular viscosimétrico medio igual a 270.000 y a un contenido de insaturaciones correspondiente a 3,15 % en peso de isopreno.

Después de haberse sometido a la vulcanización tal como se ha descrito en el ejemplo 1, el polímero presentó propiedades similares a las indicadas en la tabla 1.

Ejemplo 4

Se operó como se ha descrito en el ejemplo 1, con la diferencia de que se hizo reaccionar a temperatura ambiente 0,25 mmoles de Ti (O n C₄H₉)₃ Cl con 1,5 mmoles de Al Et Cl₂ en 5cm³ de CH₂Cl₂.

La adición de solución catalizadora se efectuó durante un período de 6 minutos, apreciándose un aumento

409260

2



de la temperatura en la mezcla de reacción de 3°C. Se
obtuvieron 21,7 g de polímero seco (rendimiento = 76,5 %) con un $[\eta] = 1,40$ dl/g ($PM_v = 250.000$) y un contenido de insaturaciones correspondiente a un 2,75 % en peso
5 de isopreno, así como propiedades físicas similares a las indicadas con relación a la muestra del ejemplo 1.

Ejemplo 5

Se operó en las mismas condiciones y con las mismas cantidades de reactivos indicadas en el ejemplo 1, con
10 la diferencia de que se efectuó la interacción entre los componentes y el sistema catalítico "in situ", es decir en el propio sistema de polimerización. De hecho, en el reactor de polimerización se introdujeron, después de la introducción del disolvente y los monómeros, 0,26 mmoles
15 de Ti ($0 nC_4H_9$) Cl_3 , y luego, operando a una temperatura de -40°C, se introdujeron lentamente y bajo agitación 0,2 mmoles de Al Et Cl_2 disueltos en $5cm^3$ de CH_3Cl en un período de 6 minutos, lo cual dió lugar a un aumento de la temperatura de 5°C. Se obtuvieron 14 g de polímero
20 seco (rendimiento = 49 %) con un $[\eta] = 1,09$ dl/g ($PM_v = 160.000$) y un contenido de insaturaciones correspondiente a un 2,5 % en peso de isopreno.

Ejemplo 6

Operando de la manera descrita en el ejemplo 1, con
25 un catalizador previamente preparado a la temperatura ambiente, se hicieron reaccionar 0,06 mmoles de Sn (Et) $_4$ con 0,06 mmoles de Al Et Cl_2 en $5 cm^3$ de $CH_2 Cl_2$.

409260



La adición del catalizador se efectuó a -40°C en un período de tiempo de 11 minutos, lo que dió lugar a un aumento de la temperatura de 4°C . Se obtuvieron 19,15 g de polímero seco (rendimiento = 67,5 %) con un $[\eta] = 1,20$ dl/g (5 $\text{PM}_v = 200.000$) y un contenido de insaturaciones correspondiente a un 3,1 % en peso de isopreno.

Ejemplo 7

Operando como se ha descrito en el ejemplo precedente, se hizo reaccionar a temperatura ambiente 1 mmol de 10 $\text{Pb}(\text{Et})_4$ con 1,5 mmoles de Al Et Cl_2 en 5cm^3 de CH_2Cl_2 . La adición del catalizador a la solución de polimerización se efectuó a -40°C en un período de tiempo de 7 minutos, lo cual dió lugar a un aumento de temperatura de 1°C . Se obtuvieron 4,2 g de polímero seco (rendimiento = 15 %) con un $[\eta] = 1,10$ dl/g ($\text{PM}_v = 180.000$) y un contenido de insaturaciones correspondiente a un 2,1 % en peso de isopreno.

Ejemplo 8

Con la misma técnica experimental descrita en el 20 ejemplo 1 se introdujeron en el reactor las mismas cantidades de disolvente y monómeros. El catalizador se preparó previamente haciendo reaccionar a temperatura ambiente 0,22 mmoles de $\text{Sn}(\text{Et})_4$ con 0,11 mmoles de Al Cl_3 en 5cm^3 de CH_2Cl_2 , lo cual dió lugar a la formación 25 de una solución clara.

La adición del catalizador se efectuó a -40°C en un período de tiempo de 11 minutos, lo cual dió lugar a un

409260



aumento de la temperatura de 4°C . Se obtuvieron 18,4 g de polímero seco (rendimiento = 65 %) con un $[\eta] = 1,31$ dl/g ($\text{PM}_v = 230.000$) y un contenido de insaturaciones correspondiente a 3,1 % en peso de isopreno.

5 Como base de comparación se repitió el experimento utilizando como catalizador Al Cl_3 solo, disuelto en $\text{CH}_3 \text{Cl}$.

Se obtuvo la formación de un polímero con un $[\eta] = 0,80$ dl/g ($\text{PM}_v = 110.000$), pegajoso y con propiedades totalmente insatisfactorias para su aplicación práctica.

Ejemplo 9

En el reactor de polimerización se introdujeron, de la manera descrita en el ejemplo 1, el disolvente y los monómeros en las mismas cantidades, después de lo cual se introdujeron 0,4 mmoles de $\text{Sn} (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{Cl}_2$ y se llevó la temperatura a -40°C . Luego se añadieron lentamente 0,4 mmoles de Ti Cl_4 disueltos en 5 cm^3 de $\text{CH}_3 \text{Cl}$ en un período de tiempo de 3 minutos, lo cual dió lugar a un aumento de temperatura de 4°C . Se obtuvieron 4,2 g de polímero seco (rendimiento = 15 %) con un $[\eta] = 1,46$ dl/g ($\text{PM}_v = 270.000$) y un contenido de insaturaciones correspondiente a un 3,1 % en peso de isopreno.

Como base de comparación se repitió el experimento utilizando como catalizador Ti Cl_4 solo, disuelto en $\text{CH}_3 \text{Cl}$.

Se obtuvo la formación de un polímero con un

409260

2



$[\eta] = 1,10 \text{ dl/g}$ ($PM_v = 175.000$) y un contenido de insaturaciones correspondiente a un 2,8 % en peso de isopreno.

Ejemplos 10 - 13

5 Operando de acuerdo con lo descrito en el ejemplo 1, utilizando las mismas cantidades de monómeros y disolventes, se copolimerizó isobutileno e isopreno con diferentes sistemas catalíticos que se indican en la siguiente Tabla 3 conjuntamente con los resultados obtenidos.

10

Tabla 3

Catalizador	Cocatalizador	Rendimientos	PM_v (cop. obtenido)
1) Al Br ₃ 0,1 mmoles	Sn Et ₄ 0,2 mmoles	55	220.000
15 2) Al Br ₃ 0,1 mmoles	Sn Cl ₂ (acetato) 0,2 mmoles	45	250.000
3) Al Et Br ₂ 0,1 mmoles	Sn Et ₂ Cl ₂ 0,2 mmoles	35	210.000
20 4) Al ₂ Et ₃ Cl ₃ 0,2 mmoles	TiCl ₂ (O-but) ₂ 0,2 mmoles	55	180.000

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de ponerla en práctica, se hace constar que todo cuanto no altere, cambie o modifique su principio fundamental, puede quedar sometido a variaciones de detalle. También se hace constar que esta invención corresponde a la descrita en la Solicitud de Paten-

Dej

409260



te N° 31726 A/71, depositada en Italia en 26 de Noviembre de 1971, cuya prioridad se reivindica de acuerdo con los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo esencial y por lo que se solicita Patente de Invención, por veinte años, lo que queda resumido en las siguientes reivindicaciones:

1ª.- Procedimiento para la producción de polímeros y copolímeros de isobutileno, caracterizado porque la reacción de polimerización se realiza en presencia de un sistema catalítico que incluye:

- a) un compuesto seleccionado de entre $Al Cl_3$, $Al Br_3$, $Al Et Cl_2$, $Ti Cl_4$, $Sn Cl_4$, $Si Cl_4$, $V Cl_4$, $B F_3$, $Al_2 Et_3 Cl_3$, $Sb Cl_5$, $Sb F_5$, $Fe Cl_3$, $VO Cl_3$, $Zr Cl_4$, $Al I_3$, $Ga Cl_3$, $Al Et Br_2$;
- b) un compuesto capaz de reaccionar con los arriba mencionados, seleccionado de entre $Sn R_4$, $Sn R X_3$, $Sr R_4$, $Ti X_2 (OR)_2$, $Ti (OR)_4$, $Pb R_4$, $Ti (OR)X_3$, $VO (OR)_3$, $Ti(OR)_3 X$, $(C_5H_5)_2 Ti (C_6H_5)_2$, $(C_5H_5)_2 Ti (CH_3)_2$, $Ti (Acac)_4$, $Sn Cl_2 (acetato)_2$, en los que R es un radical hidrocarburo con un número de átomos de carbono variable entre 1 y 10, y X es un átomo de halógeno.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el compuesto a) se elige preferiblemente de entre $Al Et Cl_2$, $Al Cl_3$, $Al Br_3$, $Al Et Br_2$ y $Al_2 Et_3 Cl_3$.

Rg

409260



3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones prece-
dentes, caracterizado porque la reacción de polimerización
se lleva a cabo en presencia de medios de reacción selec-
cionados entre los hidrocarburos alifáticos, aromáticos,
5 cicloalifáticos, y mono o polihalógenos.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 3ª, carac-
terizado porque el medio de reacción se elige preferible-
mente entre cloruro de metilo y cloruro de metileno.

5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones prece-
10 dentes, caracterizado porque la reacción de polimerización
se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre -100°
y $+30^{\circ}\text{C}$.

6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones prece-
dentes, caracterizado porque el monómero copolimerizado
15 con isobutileno es isopreno.

7ª.- Procedimiento según la reivindicación 6ª, carac-
terizado porque la mezcla de isobutileno e isopreno se
alimenta a la zona de reacción en cantidades variables
desde el 90 al 99,5 % en peso de isobutileno y del 10 al
20 0,5 % en peso de isopreno.

8ª.- Procedimiento según las reivindicaciones prece-
dentes, caracterizado porque se opera de modo que se

Ry

409260



obtienen copolímeros constituidos por isobutileno e isopreno en cantidades variables entre el 90 y el 99,5 % en peso de isobutileno y del 10 al 0,5 % en peso de isopreno.

5 9ª.- PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE POLIMEROS Y COPOLIMEROS DE ISOBUTILENO,

tal y como queda descrito y reivindicado en la presente memoria que consta de dieciocho hojas mecanografiadas por una sola cara.

BARCELONA, 24 de Noviembre de 1972.

SNAM PROGETTI S.p.A.
P.P.

J. BOMEZ-ACEBON MODEST

(Handwritten signature)
D. B. Firmado: W. Signoli Signer

Re