

r1



MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

N° 883.109

Classif. Internat.: C08 G

Mis en lecture le: 05 -11-1980

Le Ministre des Affaires Economiques,

*Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;**Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle;**Vu le procès-verbal dressé le 5 mai 1978 à 15 h. 00**au Service de la Propriété industrielle;***ARRÊTE :**

Article 1. — *Il est délivré à la Sté dite : SNIA VISCOSA SOCIETA' NAZIONALE INDUSTRIA APPLICAZIONI VISCOSA S.P.A., Via Montebello 18, Milano (Italie)*

repr. par le Bureau Gevers S.A. à Bruxelles,

un brevet d'invention pour: Résines de polyester insaturé à faible viscosité,

qu'elle déclare avoir fait l'objet d'une demande de brevet déposée en Italie le 29 juin 1979, n° 79 11273

Article 2. — *Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.*

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 5 novembre 1978

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE:

Le Directeur

L. SALPETEUR

83109

BREVET D' INVENTION

Résines de polyester insaturé à faible
viscosité.

SNIA VISCOSA SOCIETA' NAZIONALE INDUSTRIA
APPLICAZIONI VISCOSA S.P.A.

*Priorité d'une demande de brevet déposée en Italie
le 29. juen 1979 sous le n° 23991 A/79*

Résines de polyester insaturé à faible viscosité.

La présente invention concerne des résines de polyester insaturé à faible viscosité constituées essentiellement d'un alkyde de polyester insaturé et d'un monomère à insaturation éthylénique copolymérisable avec l'alkyde. L'invention concerne de plus des produits renforcés par des fibres de verre que l'on peut obtenir à partir de ces résines de polyester selon les procédés de moulage par injection sous vide, d'injection dans des moules appariés, le moulage sous vide, le moulage basse pression, l'enroulement et l'application à la main et par pulvérisation, comme il est habituel pour les polyesters insaturés.

Les produits commerciaux appelés "résines de polyester insaturé" obtenus par mélange d'un alkyde de polyester insaturé et d'un monomère copolymérisable, sont connus ; cependant, ces résines de polyester connues ont une viscosité supérieure à celle des résines de l'invention, pour des valeurs égales de la teneur en monomère, du module d'élasticité et de la température de distorsion à la chaleur de la résine pure durcie. En d'autres termes, la demanderesse a découvert que de façon surprenante, on peut, ce qui constitue un des objectifs de l'invention, obtenir des résines de polyester insaturé de faible viscosité ayant une faible teneur en styrène convenant à la production d'articles manufacturés selon les procédés précités classiques dans le domaine des résines de polyester insaturé.

L'un des objets de l'invention est donc une résine de polyester insaturé de faible viscosité pour préparer des produits renforcés par des fibres de verre par moulage par injection sous vide, injection dans des moules appariés, moulage sous vide, moulage basse pression, enroulement et application à la main et par pulvérisation, constituée essentiellement de :

(A) un alkyde préparé par estérification de (a) de l'anhydride maléique et/ou de l'acide maléique et/ou de l'acide fumarique, isolément ou en association avec de l'anhydride phtalique et/ou de l'acide phtalique avec (b) un ou plusieurs glycols, consistant essentiellement en du dipropylèneglycol, et au moins

(B) un monomère à insaturation éthylénique copolymérisable avec (A), choisi essentiellement parmi le styrène et/ou le vinyltoluène en une quantité comprise entre 27 et 34 % du poids total de (A) + (B), cette résine de polyester insaturé 5 étant caractérisée par le fait que l'on utilise comme alkyde (A) un alkyde ayant un rapport poids moléculaire/doubles liaisons compris entre environ 200 et 360 et une teneur en radicaux fonctionnels libres (radicaux hydroxy et carboxy) exprimée en mg de KOH par gramme d'alkyde, comprise entre 80 10 et 100 inclusivement.

Dans la présente invention, le terme "essentiellement" indique une teneur supérieure à 90 % en poids.

On utilise de préférence comme composant (a), de l'anhydride maléique en mélange avec de l'anhydride phtalique, 15 me composant (b) du dipropylèneglycol-1,2 et comme composant (B) du styrène.

Le calcul du rapport poids moléculaire/doubles liaisons (P.M./-C=C-) tel qu'il apparaît dans la présente description et les revendications, va être illustré relativement au po- 20 lyester insaturé de l'exemple 1 qui est un polyester à base d'anhydride maléique, d'anhydride phtalique et de dipropylèneglycol. La fraction du poids moléculaire correspondant à l'anhydride maléique est : $98 \times 0,8 \text{ mole} = 78$; la fraction du poids moléculaire correspondant à l'anhydride phtalique 25 est $148 \times 0,2 \text{ mole} = 30$; la fraction du poids moléculaire correspondant au dipropylèneglycol est $134 \times 1,0 \text{ mole} = 134$; la somme des trois fractions est 242 ($78 + 30 + 134$) ; lorsqu'on soustrait le poids d'une mole d'eau (18) on obtient la valeur 224 ; le rapport de 224 à 0,8 (qui correspond à la va- 30 leur molaire des doubles liaisons) est de 280, ce qui constitue le rapport (P.M. / -C=C-) désiré.

Comme les résines de l'invention ont une teneur en styrène inférieure à celle des résines classiques, pour des valeurs égales du module d'élasticité et de la température de distor- 35 sion à la chaleur de la résine pure durcie, on obtient non seulement des avantages écologiques mais également en association avec la structure particulière des résines de l'invention, les avantages suivants :

a) lors du moulage :

- a.1) moins de lixiviation des fibres de verre, la lixiviation étant une élimination trop rapide du liant et une élimination partielle des apprêts ;
- a.2) une meilleure mouillabilité des fibres de verre ;
- 5 a.3) une diminution de l'attaque chimique de la surface des moules ;
- a.4) une diminution de la chaleur libérée lors du durcissement ;
- a.5) une diminution du retrait lors du durcissement ;
- 10 b) de meilleures propriétés mécaniques du produit fini, en particulier :
 - b.1) une diminution des tensions internes ;
 - b.2) une résistance accrue à la fatigue ;
 - b.3) une résistance accrue au choc.
- 15 Le procédé de préparation des résines de polyester insaturé qui constituent un des objets de l'invention ne diffère pas de ceux généralement connus dans l'art, bien que l'on doive prendre soin que les quantités de composés réagissants utilisés pour préparer l'alkyde soient telles que le rapport
- 20 poids moléculaire/doubles liaisons de l'alkyde soit compris entre 200 et 360 et que la teneur en radicaux fonctionnels libres (radicaux hydroxy et carboxy) exprimée en mg de KOH par gramme d'alkyde, soit comprise entre 80 et 100 inclusivement. Comme il est habituel, on effectue la réaction de po-
- 25 lyestérification à une température comprise entre 150 et 250°C en présence ou non de solvants aromatiques tels que le xylène, le toluène, etc., servant d'agents azéotropes, et dans une atmosphère constituée d'un gaz inerte tel que l'azote, le dioxyde de carbone, etc. A des températures compri-
- 30 ses entre -30°C et 190°C, c'est-à-dire après refroidissement du mélange réactionnel, après obtention de l'indice d'acide prédéterminé, on peut ajouter les quantités habituelles d'inhibiteurs de réticulation classiques tels que des quinones, des hydroquinones, des sels d'ammonium quaternaire, des
- 35 nitrophénols, des acides sulfoniques, etc. isolément ou en mélange mutuel.

En particulier, dans le cas non limitatif où l'on emploie le styrène comme monomère copolymérisable, on obtient les viscosités suivantes exprimées en centipoises à 25°C en fonc-

tion de la teneur en styrène de la totalité d'alkyde et de styrène :

% pondéral de styrène par rapport au total. Viscosité $\pm 10\%$ à 25°C (cp)

	27	650
5	28	550
	31	365
	34	200

L'invention a également pour objet des produits obtenus à partir des résines de polyester insaturé précédemment décrites, par moulage par injection sous vide, injection dans des moules appariés, moulage sous vide, moulage basse pression, enroulement ou application à la main ou par pulvérisation, comme il est habituel pour les résines de polyester insaturé. Pour les applications à l'air libre, par exemple l'enroulement et l'application à la main ou par pulvérisation, il peut être approprié d'ajouter aux résines de polyester insaturé de l'invention, un composé permettant leur durcissement en présence de l'oxygène de l'air, tel que par exemple au moins un des composés de la demande de brevet italien n° 26109 A/78 déposée le 26 juillet 1978.

Comme procédé de moulage par injection sous vide, la demanderesse a découvert une technique particulière convenant extrêmement bien à la production d'articles manufacturés à partir des résines de polyester insaturé de l'invention. Ce procédé, qui constitue un des objectifs de l'invention, consiste à introduire sous une pression modérée, atteignant de préférence au plus 12 bars, la résine de polyester liquide contenant l'alkyde (A), le monomère copolymérisable (B), ainsi que les accélérateurs et catalyseurs classiques dans la cavité d'un moule où l'on a préalablement introduit des fibres choisies et à laisser la polymérisation s'effectuer selon des procédés classiques.

En pratique, on effectue de préférence ce moulage par injection de la façon suivante : on place deux couches de mat de verre sur la coquille mâle de moules appariés en résine renforcée par du verre à laquelle on a appliqué une couche

de cire pour faciliter la formation du produit fini . Après fermeture des deux coquilles et obturation du pourtour (ce qu'on effectue avec des éléments mécaniques de serrage), on injecte la matière à mouler par un passage ménagé dans la portion centrale du fond de la coquille femelle. On effectue de préférence l'injection avec des pompes doseuses introduisant la résine et le catalyseur. Pour obtenir les propriétés mécaniques maximales, la résine de polyester doit avoir une faible viscosité et par conséquent sa teneur en monomère (par exemple en styrène) doit être aussi faible que possible dans l'intervalle des pourcentages pondéraux de 27 à 34 % en poids de l'invention.

De façon appropriée, la durée d'injection doit être suffisante (30 secondes à 2 heures) pour que l'air du moule soit évacué par des canaux d'évacuation appropriés. Après avoir gélifié la résine de façon classique et laissé s'écouler une période d'environ 2 minutes à 6 heures, on ouvre le moule et on extrait la matière moulée.

L'invention est illustrée par les exemples non limitatifs suivants dans lesquels les parties et pourcentages sont exprimés en poids.

EXEMPLE 1

On fait réagir 64 parties d'anhydride maléique et 52 parties d'anhydride phtalique avec 138 parties de dipropylène-glycol-1,2 selon des procédés habituels à 200°C dans une atmosphère gazeuse inerte. On arrête la réaction lorsqu'on atteint un indice d'acide de l'alkyde de 40 mg de KOH/g. On obtient ainsi un alkyde ayant un rapport poids moléculaire/doubles liaisons de 357 et une teneur en radicaux fonctionnels libres de 80 mg de KOH/g d'alkyde. On mélange 20 parties de cet alkyde à 10 parties de styrène contenant 0,05 partie de toluhydroquinone. La viscosité de cette résine est de 200 cP à 25°C. La température de distorsion à la chaleur (selon la norme américaine ASTM D 648) de la résine durcie est de 74°C.

EXEMPLE 2

On prépare un bac ayant un diamètre de 126 cm, une profondeur moyenne de 60 cm et une capacité de 0,6 m³, par injection comme décrit ci-après.

On utilise un moule mâle-femelle en résine renforcées par du verre. On applique une couche de cire au moule pour faciliter l'extraction du produit fini. On place dans la coquille mâle deux couches de mat de verre ayant un poids surfacique de 450 g/m^2 . Le poids total des fibres de verre est de 5 kg.

On ferme ensuite les deux coquilles et on réalise l'étanchéité du contour avec des éléments mécaniques de serrage. On effectue alors l'injection par un canal ménagé dans la portion centrale de la coquille femelle.

10 On effectue l'injection avec des pompes doseuses introduisant la résine et le catalyseur.

La résine de polyester doit avoir une faible viscosité pour pouvoir être injectée mais d'autre part pour obtenir les propriétés mécaniques maximales la teneur en styrène monomère 15 de la résine doit être aussi faible que possible.

On utilise donc la résine décrite dans l'exemple 1 qui a une viscosité optimale pour l'injection de 200 cP à 25°C et une teneur en styrène de 33 % en poids.

On injecte 11 kg de cette résine auxquels on a ajouté 20 0,6 kg d'octanoate de cobalt contenant 6 % de cobalt métallique comme accélérateur de polymérisation et 2 % de peroxyde de méthyléthylcétone comme durcisseur.

On effectue une injection d'au moins 4 minutes pendant laquelle on évacue l'air contenu dans le moule par des canaux 25 d'évacuation appropriés. La résine se gélifie en environ 10 à 11 minutes et après environ 1 heure on ouvre le moule pour extraire le bac fini. On prélève plusieurs échantillons sur le bac pour en déterminer les propriétés mécaniques. Les résultats figurent dans le tableau 1 suivant.

30 TABEAU 1

Bac fait en résine de l'exemple 1

% pondéral de verre	30
charge de rupture à la traction (ASTM D 790)	1 300 kg/cm^2
35 charge de rupture en flexion (ASTM D 790)	2 350 kg/cm^2
résistance au choc Izod (ASTM D 256)	230 kg.cm/cm

EXEMPLE 3

Cet exemple montre qu'une résine classique du commerce ne permet pas d'atteindre les objectifs de l'invention. On utilise comme dans l'exemple 2, une résine de polyester insaturé classique du commerce préparée selon la technique décrite dans l'exemple 1 mais à partir de 0,4 mole d'anhydride maléique, 0,6 mole d'anhydride phtalique et 1,1 mole de propylène-glycol. On arrête la réaction lorsqu'on a atteint un indice d'acide de 40 mg de KOH/g d'alkyde.

10 Comme dans l'exemple 2, on mélange 20 parties en poids de cet alkyde à 10 parties en poids de styrène contenant 0,05 partie de toluhydroquinone. La viscosité de la résine ainsi obtenue est de 600 cP à 25°C.

On tente d'effectuer l'injection dans le moule décrit dans 15 l'exemple 2 selon la technique de cet exemple. La viscosité trop élevée de la résine ne permet pas l'injection.

EXEMPLE 4

Cet exemple montre que l'on peut utiliser pour l'injection une résine classique du commerce convenablement modifiée 20 pour abaisser sa viscosité à une valeur correspondant à celle de la résine de l'exemple 1 mais que l'on obtient des produits dont les propriétés sont bien inférieures.

On utilise l'alkyde classique décrit dans l'exemple 3 mais on dilue 20 parties en poids de cet alkyde avec 15,1 parties 25 en poids de styrène contenant 0,05 partie de toluhydroquinone. La résine ainsi obtenue a une teneur en styrène de 43 % et une viscosité de 200 cP à 25°C.

On injecte cette résine dans le moule de l'exemple 2 contenant le même verre, selon la même technique. Les résultats 30 des déterminations des propriétés mécaniques d'échantillons du produit obtenu figurent dans le tableau 2 suivant.

TABEAU 2

Bac fait en résine de l'exemple 4

% pondéral de verre	30
35 charge de rupture à la traction (ASTM D 790)	1 000 kg/cm ²
charge de rupture en flexion (ASTM D 790)	1 700 kg/cm ²
résistance au choc Izod (ASTM D 256)	150 kg.cm/cm

Lorsqu'on compare les valeurs du tableau 1 et du tableau 2, on voit que les produits obtenus à partir des résines de l'invention (exemples 1 et 2) ont des résistances mécaniques supérieures de 30 à 50 % à celles obtenues avec la résine 5 classique de l'exemple 4.

EXEMPLE 5

On utilise la résine obtenue selon l'exemple 1 pour former par moulage à la température ordinaire une porte de cabine de camion renforcée avec 33 % d'un mat de filament continu de 10 verre selon une technique d'injection en moules appariés décrite dans l'exemple 2. La charge de rupture en flexion mesurée selon la norme américaine ASTM D 790 d'échantillons du produit est de 2 200 kg/cm².

EXEMPLE 6

15 On fait réagir selon les procédés habituels à 190°C dans une atmosphère gazeuse inerte, 780 parties d'anhydride maléique et 300 parties d'anhydride phthalique avec 1 360 parties de dipropylèneglycol-1,2. On arrête la réaction lorsqu'on atteint un indice d'acide de l'alkyde égal à 45 mg de 20 KOH/g d'alkyde. On obtient ainsi un alkyde ayant un rapport poids moléculaire/ doubles liaisons de 280 et une teneur en radicaux fonctionnels libres de 90 mg de KOH/g d'alkyde.

On mélange 2 000 parties de cet alkyde à 900 parties de styrène contenant 0,6 parties d'hydroquinone. La viscosité 25 de cette résine est de 340 cP à 25°C.

La température de distorsion à la chaleur de la résine durcie mesurée selon la norme américaine ASTM D 648 est de 90°C.

EXEMPLE 7

30 On utilise la résine obtenue selon l'exemple 6 pour mouler selon une technique classique de moulage à froid sous vide, un panneau sandwich ayant une épaisseur totale de 100 mm constitué de deux couches extérieures de résine renforcée par du verre contenant 30 % de fibres de verre sous forme de 35 mat de verranne ayant un poids surfacique de 450 g/m² et une épaisseur de 3 mm et de 94 mm de polyuréthane expansé ayant une masse volumique de 40 kg/m³.

On détermine les caractéristiques mécaniques d'échantillons des couches renforcées par du verre du produit pour ob-

tenir les résultats suivants :

charge de rupture en flexion (ASTM D 790) : $2\,300\text{ kg/cm}^2$
résistance au choc (ASTM D 256) : 280 kg.cm/cm .

EXEMPLE 8

5 On fait réagir 71 parties en poids d'anhydride maléique et
42 parties en poids d'anhydride phtalique avec 134 parties en
poids de dipropylèneglycol-1,2 selon des procédés habituels
à 195°C dans une atmosphère gazeuse inerte (azote). On arrête
la réaction lorsqu'on atteint un indice d'acide égal à 43 mg
10 de KOH/g d'alkyde. On obtient ainsi un alkyde ayant un rap-
port poids moléculaire/doubles liaisons de 332 et une teneur
en radicaux fonctionnels libres de 86 mg de KOH/g d'alkyde.
On mélange 50 parties de cet alkyde à 23 parties de styrène
contenant 0,01 partie de toluhydroquinone. La viscosité de
15 cette résine est de 350 cP à 25°C . La température de distor-
sion à la chaleur (ASTM D 648) est de 85°C .

EXEMPLE 9

On utilise la résine obtenue dans l'exemple 8 pour mouler
à la température ordinaire un pare-choc d'automobile renforcé
20 avec 35 % d'un mat de filament de verre continu par injection
dans des moules appariés comme décrit dans l'exemple 2.

La détermination des caractéristiques mécaniques selon les
normes américaines ASTM d'échantillons du produit donne les
résultats suivants :

25 charge de rupture en flexion (ASTM D 730) : $2\,500\text{ kg/cm}^2$
résistance au choc Izod (ASTM D 256) : 220 kg/cm^2

EXEMPLE 10

On fait réagir 780 parties d'anhydride maléique et 300
parties d'anhydride phtalique avec 1 360 parties de dipropy-
30 lèneglycol-1,2 selon les procédés habituels à 190°C dans une
atmosphère gazeuse inerte. On arrête la réaction lorsque
l'indice d'acide de l'alkyde est de 45 mg de KOH/g d'alkyde.
On obtient ainsi un alkyde ayant un rapport poids moléculai-
re/doubles liaisons de 280 et une teneur en radicaux fonc-
35 tionnels libres de 90 mg de KOH/g d'alkyde.

On mélange 2 000 parties de cet alkyde avec 900 parties
de styrène contenant 0,6 partie d'hydroquinone. La viscosité
de cette résine est de 340 cP à 25°C . La température de dis-
torsion à la chaleur de la résine durcie, mesurée selon la

norme américaine ASTM D 648, est de 90°C.

EXEMPLE 10a

On utilise la résine obtenue selon l'exemple 10 pour former par moulage selon une technique classique de moulage à froid sous vide un panneau sandwich ayant une épaisseur totale de 100 mm constitué de deux couches extérieures de résine renforcée par du verre contenant 30 % de mat de verre ayant une masse surfacique de 450 g/m^2 et une épaisseur de 3 mm et de 94 mm de polyuréthane expansé ayant une masse volumique de 40 kg/m^3 .

On soumet des échantillons des couches renforcées par du verre du produit à des essais mécaniques qui donnent les résultats suivants :

- module d'élasticité en flexion (ASTM D 790) : $67\,000 \text{ kg/cm}^2$
- 15 charge de rupture en flexion (ASTM D 790) : $2\,300 \text{ kg/cm}^2$
- résistance au choc (ASTM D 256) : 100 kg.cm/cm .

EXEMPLE 10b

On utilise la résine obtenue selon l'exemple 10, après addition de 5 parties d'alcool cétylique et 5 parties d'acide stéarique pour 100 parties de résine, pour produire selon une technique classique d'enroulement une cuve renforcée avec 50 % de filaments continus de verre avec un angle d'enroulement de 50°.

Les résultats des essais mécaniques effectués selon les normes américaines ASTM sur des échantillons du produit ainsi obtenu sont les suivants :

- module d'élasticité en flexion (ASTM D 790) : $150\,000 \text{ kg/cm}^2$
- charge de rupture en flexion (ASTM D 790) : $4\,000 \text{ kg/cm}^2$

REVENDEICATIONS

1. Résine de polyester insaturé à faible viscosité pour
préparer des produits renforcés par des fibres de verre par
injection dans des moules appariés, moulage sous vide, moula-
5 ge par injection sous vide, moulage basse pression, enroule-
ment ou application à la main ou par pulvérisation, consti-
tuée essentiellement de

(A) un alkyde préparé par estérification de

10 (a) l'anhydride maléique et/ou l'acide maléique et/ou l'a-
cide fumarique séparément ou en association avec de
l'anhydride phtalique et/ou de l'acide phtalique, avec
(b) un ou plusieurs glycols constitués essentiellement de
dipropylèneglycol, et d'au moins

15 (B) un monomère à insaturation éthylénique copolymérisable
avec (A), choisi essentiellement parmi le styrène et/ou
le vinyltoluène, à raison de 27 à 34 % par rapport au
poids total de (A) + (B),

cette résine de polyester insaturée étant caractérisée par le
fait que l'on utilise comme alkyde (A) un alkyde ayant un
20 rapport poids moléculaire/doubles liaisons compris entre 200
et 360 et une teneur en radicaux fonctionnels libres (radi-
caux hydroxy et carboxy) exprimés en mg de KOH/g d'alkyde (A)
comprise entre 80 et 100.

2. Résine de polyester insaturé selon la revendication 1,
25 dans laquelle on utilise le styrène comme monomère copolymé-
risable, caractérisée par le fait que sa viscosité à 25°C
exprimée en centipoises en fonction de la teneur en styrène
de la totalité de l'alkyde et du styrène a les valeurs sui-
vantes :

30 % pondéral de styrène par rapport au total . Viscosité $\pm 10\%$ à 25°C
(cP)

	27	650
	28	550
	31	365
35	34	200

3. Résine de polyester insaturé selon l'une des revendica-
tions 1 ou 2, caractérisée par le fait que l'on utilise comme

composant (a) l'anhydride maléique en mélange avec l'anhydride phtalique, comme composant (b) le dipropylèneglycol-1,2 et comme composant (B) le styrène.

4. Produit obtenu à partir d'une résine de polyester insaturé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait qu'on l'a obtenu selon des techniques de moulage par injection sous vide, de moulage en moules appariés, de moulage basse pression, d'enroulement, d'application à la main ou par pulvérisation, classiquement utilisées avec les résines de polyester insaturé.

5. Procédé pour préparer des produits à partir d'une résine de polyester insaturé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, renforcée avec des fibres, par moulage par injection sous vide, caractérisé en ce qu'on introduit la résine de polyester liquide, avec des accélérateurs et catalyseurs classiques, sous une pression modérée, dans la cavité d'un moule où l'on a préalablement introduit les fibres choisies et qu'on l'y polymérise selon des procédés classiques.

BRUXELLES, le 5 mai 1980

P. Pon. de SNIA VISCOSA SOCIETA' NAZIONALE INDUSTRIA

P. Pon. du Bureau GEVERS APPLICAZIONI VISCOSA S.P.A.
société anonyme

