



1967

3 3 2 6 3 8

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

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormals Meister Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt (M) - Hoechst (República Federal Alemana), por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLVOS QUE CONTIENEN POLITETRAFLUORETILENO DE PROPIEDADES DE ELABORACION MEJORADAS".

-----  
Memoria descriptiva

Es sabido que el politetrafluoretileno (PTFE) puede ser elaborado en cuerpos moldeados sólo siguiendo técnicas especiales, análogas a las corrientes en la metalurgia de los polvos, debido a su elevado punto de fusión de cristalitas, de 327°C., y de su elevada viscosidad de fusión. Así, numerosas publicaciones se ocupan de la elaboración de polvos de PTFE en cuerpos moldeados, como por ejemplo bloques, placas, cilindros, tubos, barras y similares. Un procedimiento de trabajo discontinuo, corriente de manera general para la elaboración de PTFE, consiste en que el polvo de PTFE es prensado en frío a presión y sinterizado a temperaturas superiores a 327°C. (véase la Patente 815.104 de la República Federal Alemana). Este procedimiento permite producir cuerpos moldeados tanto de pequeñas como de gran-

5

10



des dimensiones. Además de este procedimiento y de otros similares, se crearon también procedimientos continuos de elaboración que hacen que las distintas operaciones, como la de prensado en frío de los polvos, de sinterización y de enfriamiento, se desarrollen en adecuados dispositivos.

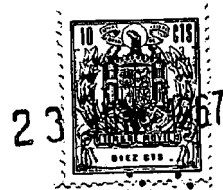
Para la obtención de cuerpos moldeados de PTFE, se han impuesto con el tiempo, en la práctica, unos polvos de PTFE que pueden ser clasificados aproximadamente en los grupos siguientes según sus propiedades y campo de aplicación.

T a b l a I

Polvo de PTFE	Diámetro de gránulos / $\mu$	Peso aparente g/l	Comportam. de caída en lluvia	Campo de aplicación
1	<1 +)	300-400	malo/mediano	Fabricación de cuerpos de paredes delgadas, posible por extrusión continua en frío.
2	20-100++)	200-400	malo	Fabricación de cuerpos moldeados de alta calidad, placas, láminas, etc. Elaboración continua no posible.
3	200-400++)	450-550	mediano	Empleo general para la obt. de cuerpos moldeados de todas clases, elaboración continua no posible.
4	500-600++)	600-700	bueno	Fabricación de cuerpos moldeados de grandes dimensiones, elaboración continua posible.

+) Diámetro medio de gránulos según fotografías con microscopio electrónico.

++) Diámetro medio de gránulos determinado por el análisis de cribado en húmedo según ASTM-D 1457-62 T.



Para una mejor comprensión de la presente invención, hay que hablar sucintamente de los distintos polvos de PTFE de la Tabla anterior:

50 Los polvos del grupo 1, que se obtienen de manera corrientemente directamente en la polimerización, ocupan una posición especial con respecto a los polvos esencialmente más bastos de los grupos 2 a 4, por cuanto  
55 estos polvos, de un diámetro de gránulos inferior a  $1 \mu$  (por ejemplo, fabricados según la Patente estadounidense 2.750.350) no pueden ser elaborados sino en cuerpos moldeados sinterizados en capa de un espesor de aproximadamente 3 mm. Debido a este pequeño diámetro de partículas, es desde  
60 luego posible, en contraposición a los polvos más bastos (grupos 2 a 4) producir de manera continua, con adición de adecuados lubricantes y por extrusión en frío, cuerpos moldeados como tubos, revestimientos de alambres y similares, que son sinterizados después de manera corriente. Los polvos de PTFE en gránulos bastos, como por ejemplo los de los grupos 2 a 4  
(véase Tabla 1) son obtenidos corrientemente por molienda de partículas de PTFE de un diámetro de gránulos de aproximadamente 0,7 a 2,5 mm., tales como se obtienen en la polimerización en suspensión de tetrafluoretileno.

65 Los polvos de PTFE de los grupos 2 a 4 revelan propiedades sólo en parte satisfactorias para el empleo práctico. Así, por ejemplo, los polvos de la clase del grupo 4 revelan un buen comportamiento de caída en lluvia con un elevado peso aparente y, por tanto, pueden ser elaborados de manera continua en máquinas adecuadas. Sin embargo, tienen el grave inconveniente de que, debido al gran tamaño de los gránulos del polvo, no pueden en general  
70 fabricarse con ellos sino cuerpos que tienen indeseables poros y burbujas. Los polvos de PTFE de gránulos finos del grupo 3, de un diámetro de gránulos de 200 a 400  $\mu$ , son ya algo mejores que los polvos del grupo 4 en lo que concierne a la ausencia de poros y de burbujas, aunque es desventajoso su bajo peso aparente y su peor comportamiento de caída en lluvia, impidiendo este último una elaboración continua. Pueden fabricarse cuerpos moldeados que revelan ausencia de poros y de burbujas, además de otras propiedades físicas, como resistencia, alargamiento y estabilidad de forma, con polvos finamente granulosos de la clase del grupo 2, de un diámetro de gránulos de 20 a 100  $\mu$ . En cuanto a su posibilidad de elaboración, sin embargo,  
75 estos polvos revelan en mayor medida, como los polvos del grupo 3, un comportamiento de caída en lluvia sumamente malo y un bajo peso a granel. Este  
80



último trae consigo el que, en la elaboración, se necesiten formas de volúmenes correspondientemente grandes.

85 Ahora bien, se ha hallado un procedimiento que, trabajando de manera sencilla, permite darles a polvos de PTFE de mal comportamiento de caída en lluvia un muy buen comportamiento de caída en lluvia, aumentando al propio tiempo su peso aparente. Las otras propiedades físicas favorables del polvo de PTFE empleado no son modificadas desfavorablemente por el tratamiento según la invención.

90 Por consiguiente, el objeto de la invención está constituido por un procedimiento para la preparación de polvos que contienen prevalentemente PTFE destinado a mejorar su comportamiento de caída en lluvia y a elevar su peso aparente, caracterizado por el hecho de que los polvos de PTFE sin sinterizar, obtenidos de manera conocida, son sometidos en una emulsión  
95 constituida por agua y un líquido orgánico que moja el PTFE y soluble en agua a la temperatura de trabajo hasta a lo sumo un 15% en peso, a temperaturas de 0-100°C., y preferiblemente de 10-80°C.- a la acción de fuerzas mecánicas.

100 Como es sabido, el PTFE, que revela propiedades extremadamente hidrófobas, es mojado por distintos líquidos orgánicos, por ejemplo hidrocarburos alifáticos y aromáticos y otros compuestos aromáticos, como éteres, ésteres, alcoholes y compuestos halogenados.

105 Ahora bien, el procedimiento según la invención parte del hecho de que la hidrofobia del PTFE, combinada con la mencionada posibilidad de mojadura por líquidos orgánicos con simultánea aplicación de fuerzas mecánicas, puede ser empleada para mejorar el comportamiento de caída en lluvia y el peso aparente de un polvo de PTFE.

110 El empleo según la invención de fuerzas mecánicas, en una emulsión constituida por agua y por un líquido orgánico que moja el PTFE, puede verificarse por ejemplo por agitación, sacudida, bombeado y con ultrasonidos. Para la obtención de polvos de comportamiento de caída en lluvia particularmente bueno con partículas de forma esférica, resultaron particularmente eficaces la agitación y la sacudida. El efecto que entonces se produce consiste en que las partículas de PTFE alcanzan en la emulsión gotitas de la fase  
115 de emulsión orgánica que moja el PTFE y son aglomeradas en dichos puntos por la acción de las fuerzas mecánicas.

23 JUN 1967



120 Como polvos que contienen prevalentemente PTFE en el sentido de la invención deben entenderse los polvos de polímero constituidos por PTFE o por copolímeros del tetrafluoretileno con otros compuestos copolimerizables con el mismo, por ejemplo hexafluoropropileno, fluoruro de vinilo, fluoruro de vinilideno, trifluorocloretileno que contienen cuando  
125 menos un 50% en peso de tetrafluoretileno, así como mezclas de PTFE con los copolímeros anteriormente mencionados o con otros compuestos. Sin embargo, el procedimiento según la invención puede ser empleado con particular ventaja con polvos puros de PTFE.

130 El procedimiento puede ser ejecutado produciendo con empleo de fuerzas mecánicas, por ejemplo en forma de agitación, partículas de PTFE esferoidales completamente uniformes y de un diámetro de gránulos deseado. El procedimiento de la invención puede ser regulado de la manera deseada mediante variación de la cantidad y de la composición de la emulsión y/o de las fuerzas mecánicas que se emplean. La preparación de los polvos de PTFE según la invención puede ser realizada de manera técnicamente sencilla.

135 Para ello, se procede convenientemente separando la cantidad principal de fase líquida por decantación, cribado o similares de los polvos de PTFE preparados y secando estos últimos, como es corriente para los polvos de PTFE, a temperaturas de 100 a 230°C. Como se comprende, la temperatura de secado tiene que ser adaptada al punto de ebullición del líquido orgánico empleado para la emulsión, es decir que la misma tiene que encontrarse por encima del punto de ebullición de la fase orgánica, para conseguir una total  
140 eliminación de la misma por el proceso de secado.

145 La emulsión que se emplea en el procedimiento según la invención puede ser estable o inestable, pudiéndose formar también sólo durante la ejecución del procedimiento, es decir que se unen el polvo de PTFE para emplear, el agua y el líquido orgánico en una sucesión cualesquiera y se someten a la acción de fuerzas mecánicas, por ejemplo de agitación. Ha resultado un procedimiento particularmente favorable, según la invención, hacer primero la emulsión por la acción de fuerzas mecánicas y añadir luego a ella los polvos de PTFE para preparar, agitando ulteriormente.

150 En principio, pueden prepararse por el presente procedimiento polvos de PTFE de los más distintos tamaños de partículas, por ejemplo de un diámetro de gránulos de menos de 1  $\mu$  hasta 600  $\mu$  para mejorar el peso aparente

23



155 y el comportamiento de caída en lluvia. Por razones prácticas, se ejecuta preferiblemente el procedimiento de la invención con polvos de un diámetro de gránulos de 0,01 hasta 400  $\mu$ . Pueden obtenerse resultados particularmente buenos con aumentos de peso aparente de hasta 600 g/l y más con polvos de 0,01 hasta 100  $\mu$ . El procedimiento según la invención puede ser ejecutado a una temperatura de 0-100°C. de manera discontinua o continua, habiendo resultado particularmente favorables las temperaturas de 10 hasta 80°C. Condición previa para la ejecución del procedimiento es, naturalmente, el que a las temperaturas de trabajo empleadas se utilicen líquidos orgánicos que a dichas temperaturas puedan formar emulsiones acuosas.

165 Para la obtención de la emulsión pueden emplearse en general, para la formación de la fase orgánica, los líquidos que mojan el PTFE y que no son solubles en agua, o a lo sumo lo son hasta un 15% en peso. Por ejemplo, pueden emplearse con este objeto los siguientes compuestos orgánicos:

170 Hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, preferiblemente bencinas, ciclohexano, benzol, tolueno y además ésteres, como acetato de butilo, acetato de amilo, alcoholes, como por ejemplo butanol, hexanol y homólogos superiores, éteres, como por ejemplo éter dietílico, éter diisopropílico, y además compuestos halogenados, como cloroformo, percloroetileno, clorobenzol.

175 Según la invención, para la cantidad de emulsión empleada por unidad de polvos de PTFE se reveló favorable una relación de peso de 1:1 hasta 1:10, y preferiblemente de hasta 1:5. Según la clase y la densidad del líquido orgánico empleado para la formación de la emulsión, su proporción porcentual con respecto a la cantidad total de la emulsión puede ser distinta. Según la invención, resultó ventajoso un contenido de 5 a 50, y preferiblemente de 5 a 30 por ciento en peso de fase orgánica en la cantidad en peso total de la emulsión.

185 Los tiempos de permanencia que son necesarios para obtener buenos resultados, según la invención, por la acción de fuerzas mecánicas sobre mezclas de polvos de PTFE con las emulsiones empleadas, son muy distintos según la clase y la acción de las fuerzas mecánicas. Por ejemplo, si estas últimas habían sido aplicadas al sistema en forma de agitación, unos tiempos de permanencia del PTFE en polvo en la emulsión de 5 a 30 minutos fueron per-



fectamente suficientes para conseguir el efecto deseado.

190 Hasta ahora no faltaron ensayos para mejorar tanto el comportamiento de caída en lluvia como el peso aparente de los polvos de PTFE. Así, por ejemplo en la Memoria de la Patente estadounidense 3.152.201, se describe un procedimiento para aumentar el peso aparente y mejorar las propiedades de caída en lluvia de los polvos de PTFE, consistente en calentar el PTFE en polvo en forma de fina distribución más allá de su punto de fusión de 327°C., y enfriar a continuación el material aglomerado, fraccionándolo a temperaturas inferiores a 19°, por molienda, al diámetro de gránulos deseado. Los polvos de PTFE obtenidos de este modo y ya preliminarmente sinterizados tienen que ser empleados, en primer lugar, para fines de extrusión. Este procedimiento, en comparación con el procedimiento de la invención, tiene algunos graves inconvenientes.

200 Independientemente de los medios técnicos requeridos, considerablemente mayores, como el elevado calentamiento y la molienda subsiguiente, que son necesarios en el procedimiento conocido, los polvos de PTFE "preliminarmente sinterizados" obtenidos de este modo no pueden usarse, según enseña la experiencia, sino para ser elaborados por sinterización a presión. Los cuerpos moldeados producidos con polvos y corrientemente por "sinterización sin presión" ("sinterización libre") según la Patente estadounidense 3.152.201 son siempre porosos y contienen burbujas, y no son adecuados para la fabricación de productos finales de alta calidad.

210 Otro procedimiento conocido que tiende también a aumentar el peso aparente y a mejorar el comportamiento de caída en lluvia de los polvos de PTFE se encuentra descrito en la Memoria de la Patente estadounidense 3.087.921. Según el procedimiento que en la misma se describe, el PTFE en polvo es prensado a temperaturas de por ejemplo 150° a 250°C. y a presiones de 70 a 210 kg/cm<sup>2</sup> y el material preliminarmente prensado es llevado al diámetro de gránulos deseado por fraccionamiento, por ejemplo por molienda en húmedo. Tampoco este procedimiento, que requiere a su vez medios técnicos considerables, puede ser comparado con el procedimiento de la presente invención en cuanto a las propiedades de los polvos de PTFE obtenidos y respectivamente de los cuerpos moldeados fabricados con los mismos. Así, se obtienen por el mismo, por el tratamiento a presión y el subsiguiente fraccionamiento, polvos constituidos por partículas de distinta

215

220



compactidad, lo que se hace notar especialmente en la fabricación de productos moldeados de paredes delgadas, como por ejemplo placas, tubos y similares, por el hecho de que se producen grandes desigualdades de homogeneidad y de que dichos productos no son adecuados para muchos campos de aplicación, como por ejemplo el del sector eléctrico.

Por el procedimiento de la invención es posible, por ejemplo, darles a los polvos de PTFE finamente granulados y de altas propiedades, de un diámetro de gránulos de  $< 1$  hasta  $100 \mu$ , una forma provista de excelentes propiedades de caída en lluvia y un mayor peso aparente. Estos polvos mejorados pueden ser elaborados en piezas moldeadas de manera excelente y por procedimiento continuo o discontinuo. Los pesos aparentes extraordinariamente elevados de los polvos de PTFE obtenibles por el procedimiento según la invención - que llegan a  $950 \text{ g/l}$  y más - le permiten por ejemplo al elaborador de tales polvos de PTFE, provistos de excelentes propiedades de caída en lluvia, trabajar de manera considerablemente más racional que la que era hasta ahora posible con los polvos provistos de malas propiedades de caída en lluvia y de pesos aparentes de aproximadamente  $200 - 400 \text{ g/l}$ . La excelente propiedad de caída en lluvia y el elevado peso aparente de los polvos de PTFE preparados según la invención traen por ejemplo consigo que - en la fabricación de cuerpos moldeados de cierta longitud y de pared delgada, como por ejemplo tubos - el polvo empleado puede ser distribuido en el molde mucho mejor que los polvos hasta aquí corrientes, por lo cual pueden obtenerse cuerpos moldeados particularmente exentos de poros y de burbujas, que, por ejemplo en el sector eléctrico, tienen gran importancia como aisladores.

Además, los polvos de PTFE según la invención pueden ser elaborados - por su elevado peso aparente y su buen comportamiento de caída en lluvia - en cuerpos moldeados cilíndricos los cuales, previa sinterización, sirven para la obtención de láminas de PTFE de alta calidad por el procedimiento de rebanado.

El procedimiento según la invención no se limita a un determinado diámetro inicial de gránulos del polvo de PTFE empleado; sin embargo, se comprende, naturalmente, que el procedimiento interesa en primer lugar para los polvos de PTFE que, debido a su pequeño diámetro inicial de gránulos, proporcionan cuerpos moldeados de calidad especialmente alta. Como ya se



ha dicho, el procedimiento según la invención puede ser ejecutado tanto de manera continua como discontinua. Las emulsiones empleadas según la invención pueden eventualmente contener emulgadores iónicos o no iónicos, como por ejemplo los derivados p-octil- y p-nonil-fenólicos del poli-(éter etilenoglicólico). El Ejemplo 1 siguiente y los resultados de la Tabla 2 de los Ejemplos 2 a 15 tienen que explicar más detalladamente la presente invención, aunque la invención no se limita a estos Ejemplos.

Para la determinación del comportamiento de caída en lluvia de los polvos de PTFE, se cargaron cada vez 50 g de polvos de PTFE en un embudo de polietileno con un ángulo de inclinación de 60° y una tubuladura de salida de un diámetro interior de 12,5 mm. y de una longitud de 5 mm., encontrándose inicialmente cerrada la abertura de salida. Al ejecutarse la determinación, se sometió el embudo a una oscilación horizontal de 50 Hz y una amplitud de  $\pm 1$  mm., abriéndose simultáneamente la abertura de salida y midiéndose el tiempo de salida de los 50 g de polvo cargados. El peso aparente de las muestras fué determinado según DIN 53 468 y la resistencia a la tracción y el alargamiento a la tracción lo fué en placas de muestra según ASTM-D 1457-62T.

#### Ejemplo 1

Se cargaron en un recipiente esférico y abierto de vidrio - de una capacidad de 20 litros y provisto de un árbol agitador dispuesto en el centro del recipiente y en cuyo extremo, a una distancia de 60 mm. del fondo del recipiente, estaba montada una hélice de 3 aspas y de 80 mm. de diámetro - a una temperatura de 25°C., 6000 g de agua y 750 g de bencina de un punto de ebullición de 60 a 150°C. Agitando a 1800 r.p.m., se mezcló íntimamente el sistema de dos fases en un tiempo de 5 minutos y a 25°C. y, a un igual número de revoluciones del agitador, se añadieron en un tiempo de 3 minutos, a la emulsión que se había así formado, 3000 g. de PTFE en polvo. La suspensión así obtenida y constituida por agua, bencina y PTFE en polvo, se agitó íntimamente, durante otros 30 minutos, a 25° C. y a 1800 r.p.m., pudiéndose observar después de unos 5 minutos la formación de partículas claramente redondas sobre la pared del recipiente. A continuación, se separó por decantación de la cantidad principal del líquido el PTFE en polvo finamente granuloso, húmedo y de buen comportamiento a la caída en lluvia, y se secó a 200°C. en armario de secado. El material, observado al micros-



copio, reveló una estructura claramente esférica. La Tabla siguiente indica las propiedades del producto inicial y del producto final:

PTFE en polvo	Diám. medio de gránulos / $\mu$	Peso aparente g/l	Resist. a la trac. kg/cm <sup>2</sup>	Alargam. a la trac. %	Comportam. de caída en lluvia seg.
295					
Producto inicial	60	350	260	390	más de 60
300					
Producto final	200	910	275	400	2,5

Ejemplos 2-15

Los Ejemplos 2 a 15 indicados en la Tabla 2 fueron ejecutados realizando la mezcla del polvo y de la emulsión en un trozo de tubo de vidrio de 500 ml., de un diámetro interior de 75 mm. y con un agitador a modo de hélice de tres aspas de un diámetro de 40 mm., a 1700 r.p.m. Cada vez se emulsionó primero la fase orgánica y la cantidad total de agua durante 3 minutos con el agitador y a esta emulsión se le añadió en aproximadamente 1 minuto la cantidad total de PTFE en polvo. La elaboración se verificó análogamente al Ejemplo 1.

Ejemplo nº	Compos. de la emuls.		PIFFE	Condiciones de ensayo		Material inicial					Material preparado				
	Cantidad de agua/g.	Fase orgánica Cantidad Clase g.		Cantidad g.	Temp. °C.	Tiempo min.	Ø grá- nulos /u	Peso ape- rente g/l	R.T. 2 kg/cm	A.T. %	C.LL. seg.	Ø grá- nulos /u	Peso ape- rente g/l	R.T. 2 kg/cm	A.T. %
315	200	30 n-octano	100	25	5	0,05	430	215	425	>60	200	660	249	450	6
	200	35 n-butanol	100	25	10	50	360	240	390	>60	200	460	237	390	3
	200	35 n-hexanol	100	25	10	50	360	240	390	>60	250	580	250	410	3
320	200	35 acetato de butilo	100	25	10	50	360	240	390	>60	180	540	274	450	3
	200	30 benzol	100	25	5	50	360	240	390	>60	250	730	276	470	3
	200	50 toluol	100	25	5	50	360	240	390	>60	230	690	264	450	2,5
	200	50 cloroformo	100	25	15	50	360	240	390	>60	270	700	260	440	3,5
325	200	25 éter iso- propílico	100	25	5	50	360	240	390	>60	260	690	304	450	3,4
	200	20 n-hexano	100	25	5	350	500	230	350	>6	400	650	240	340	4,5
	200	30 bencina (p. e. 80-120º)	100	25	15	30	250	250	390	>60	260	800	255	410	2,3
330	200	30 idem.	100	25	15	50	360	240	390	>60	200	870	263	430	2,4
	200	35 idem.	100	25	15	100	380	255	420	>30	270	890	270	420	2,2
	200	30 idem.	100	60	30	50	360	240	390	>60	230	890	269	410	3
	200	45 idem.	100	25	30	80	380	275	385	>60	400	810	278	390	3

R.T. = Resistencia a la tracción

A.T. = Alargamiento a la tracción

C.LL. = Caída en lluvia





Esta solicitud corresponde a la presentada en Alemania el 26 de Octubre de 1.965 bajo el número F 47 509 X/39a<sup>1</sup>, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de la Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión.

340

REIVINDICACIONES

1). Procedimiento para preparar polvos que contienen prevalentemente politetrafluoretileno mejorando su comportamiento a la caída en lluvia y aumentando su peso aparente, caracterizado por someterse a la acción de fuerzas mecánicas, a temperaturas de 0 hasta 100º C., y preferiblemente de 10 a 80º C., polvos de politetrafluoretileno, obtenidos de manera en sí conocida y no sinterizados, en una emulsión constituida por agua y por un líquido orgánico que moja el politetrafluoretileno, soluble a lo sumo en un 15% en agua a la temperatura de trabajo.

345

350

2). Procedimiento según la reivindicación 1); caracterizado por emplearse politetrafluoretileno en polvo de un diámetro medio de granulos de hasta 400  $\mu$ .

355

3). Procedimiento según las reivindicaciones 1) o 2); caracterizado por ser de 1:1 hasta 1:10, y preferiblemente de hasta 1:5, la relación en peso entre la cantidad empleada de politetrafluoretileno en polvo y la cantidad de emulsión empleada.

360

4). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 3), caracterizado por contener la cantidad total de emulsión del 5 al 50 por ciento en peso, y preferiblemente del 5 al 30 por ciento en peso, de líquido orgánico que moja el politetrafluoretileno.

365

5). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 4), caracterizado por verificarse por agitación la acción de las fuerzas mecánicas sobre la emulsión de politetrafluoretileno.

6). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 4), caracterizado por verificarse por sacudida la acción de las fuerzas mecánicas sobre la emulsión de politetrafluoretileno.

23 JUN



7). "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLVOS QUE CONTIENEN POLIETRA  
FLUORETILENO DE PROPIEDADES DE ELABORACION MEJORADAS".

370

Esta Memoria consta de trece hojas foliadas y mecanografiadas por  
un sólo lado de sus caras.

Madrid, 22 de Octubre de 1.966