

P.- 35.364

U.S. Serial N°569565



341885

Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de COLGATE-PALMOLIVE COMPANY

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 300 Park Avenue, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE SULFONATOS DE OLEFINAS"



Esta invención se relaciona con la producción de
detergentes de sulfonato de olefina.

Los detergentes de sulfonato de olefina han sido
hechos por la reacción de olefinas (preferiblemente alfa-
5 olefinas) con SO_3 gaseoso altamente diluido (ya sea en una
etapa o en una pluralidad de etapas, y usando por ejemplo
0,9 a 1,4 moles de SO_3 por mol de olefina) para producir
una mezcla ácida ("mezcla ácida"), seguida por la hidrólisis
10 del producto de reacción resultante con hidróxido de
sodio acuoso caliente. Se cree que la mezcla ácida contiene
una mezcla de un ácido alquenilo sulfónico y una sul-
tona, principalmente una gamma sul-tona y el tratamiento de
hidrólisis básico causa la apertura del anillo de esta sul-
tona para producir un hidroxialcano sulfonato. En un proce-
15 so mejorado descrito en la solicitud de tramitación de Ru-
binfeld y Ouw, solicitud española Nº 328.934 presentada el
9 de Julio de 1966, la mezcla ácida descrita previamente
es tratada con ácido sulfúrico concentrado y la mezcla áci-
da químicamente cambiada así producida (de aquí en adelan-
20 te denominada Mezcla Ácida de la Etapa II) es entonces tra-
tada con una base acuosa; esto resulta en un rendimiento
mayor de detergente de sulfonato de olefina, y una propor-
ción mayor de alquenilosulfonato a hidroxialcano sulfonato.
La mezcla ácida de la Etapa II también contiene generalmen-
25 te sul-tona de cadena larga y ácido alquenilosulfónico, pe-
ro la sul-tona es principalmente delta sul-tona.

Los sulfonatos de olefina también pueden contener
cantidades menores de disulfonatos, que se cree son produ-
cidos en el curso del tratamiento de sulfonación por la
30 reacción del exceso de SO_3 con el alquenilo sulfonato for-



mado durante la sulfonación.

De acuerdo con un aspecto de esta invención, se ha desarrollado un procedimiento para un tratamiento básico rápido y continuo de la mezcla ácida. La mezcla ácida es mezclada con exceso de hidróxido de sodio y una cantidad limitada de agua, para elevar el pH de la mezcla a alrededor de 12 o más, produciendo por lo tanto una mezcla alcalina altamente viscosa, la cuál es entonces introducida continuamente en una zona la cuál es mantenida bajo una presión superatmosférica y en la cuál dicha mezcla hace contacto con una superficie de intercambio de calor sólida, calentada, mantenida a una temperatura de por lo menos alrededor de 177°C, para así elevar la temperatura de la mezcla a por lo menos alrededor de 166°C. dentro de un período de por lo menos 5 minutos por medio de dicho contacto. Se ha encontrado, sorprendentemente, que a pesar de la alta viscosidad inicial de la mezcla alcalina, la reacción de apertura del anillo de las sultonas (para formar ácidos sulfónicos de cadena larga) que ocurre durante el tratamiento con calor, hace que la viscosidad decaiga abrupta y muy rápidamente, de manera que la transferencia de calor desde la superficie sólida calentada a la mezcla completa se produzca rápida y eficientemente sin necesitar un equipo especial para raspar mecánicamente las paredes. Por lo tanto, una lechada alcalina malamente bombeable de alqueno sulfonato disuelto y sultonas de cadena larga no disueltas (obtenidas por la neutralización de una mezcla ácida de la Etapa II), lechada que tiene una viscosidad como la de la mayonesa (es decir una viscosidad en el margen de alrededor de 10.000 a 30.000 centipoises, medida a 37'8°C) puede ser



forzada a través de un intercambiador de calor mantenido a una temperatura de alrededor de 177°C, emergiendo después de un tiempo de permanencia de solamente 3 minutos o menos como una mezcla relativamente concentrada que fluye fácilmente, substancialmente libre de sultonas y teniendo una viscosidad en el margen de alrededor de 500-1000 cps. /similarmente medida a 37.8°C).

El procedimiento es especialmente útil con las mezclas ácidas de la Etapa II producidas por el tratamiento con ácido sulfúrico mencionado arriba. Aquí el contenido de sólidos de la mezcla alcalina puede ser bastante alto, preferiblemente por arriba de alrededor de 45% (es decir en el margen de alrededor de 50 a 55%), rindiendo un producto detergente de sulfonado de olefina de concentración correspondiente. Para productos hechos sin el tratamiento con ácido sulfúrico, las mezclas alcalinas a estas concentraciones son a menudo prácticamente inmóviles, siendo bombeables solamente con dificultad antes del tratamiento con calor y por lo tanto tienen velocidades de transferencia de calor mas lentas; es por lo tanto deseable, a no ser que se encuentren disponibles bombas y equipos de transferencia de calor especiales, el usar mezclas con bajos contenidos de sólidos (es decir, en el margen de alrededor de 30 a 40%).

El contenido de sólidos del producto del tratamiento con calor puede ser elevado permitiendo que el agua se evapore instantáneamente, a la presión atmosférica, cuando la mezcla emerge de la zona para tratamiento con calor bajo presión superatmosférica. Esto también ayuda a enfriar más rápidamente la mezcla calentada.

341885



Como se ha indicado previamente, no se requiere un equipo especial complicado para el tratamiento con calor del material alcalino. Se han obtenido buenos resultados con una plancha de intercambio de calor compuesta de una serie de planchas onduladas, espaciadas, paralelas, dis-
5 puestas en pares, fluyendo el medio para calentar (por ejemplo vapor de agua bajo presión) entre las planchas de cada par y siendo tratada la mezcla mientras fluye entre los pares de planchas, de manera que la mezcla pasa a tra-
10 vés del intercambiador de calor en varias trayectorias paralelas en contacto con las planchas calentadas con vapor de agua. Otro aparato apropiado es un intercambiador de calor de envolvente y tubo teniendo un número de tubos para-
15 lelos espaciados que pasan longitudinalmente a través de un recipiente cerrado y alargado; el medio para calentar (es decir, vapor de agua bajo una presión superatmosférica) es preferiblemente suministrado al interior de los tubos mientras la mezcla alcalina pasa continuamente transversal-
20 mente a los tubos a través del recipiente por los espacios entre los tubos; una serie de deflectores que se extienden perpendicularmente a los tubos, sirven para dirigir el flujo de la mezcla de manera que ésta cambia su dirección en un ángulo de 180° varias veces durante su curso a través del intercambiador de calor y, por lo tanto, pasa varias
25 veces a lo largo de porciones sucesivas de los tramos de tubos calentados, antes de que el producto emerja del orificio de descarga del recipiente. Las planchas y tubos de estos intercambiadores de calor están generalmente hechos de metal (es decir, acero suave o acero inoxidable).

30 En el intercambiador de calor las superficies



sólidas que suministran calor a la mezcla alcalina, tienen preferiblemente temperaturas dentro del margen de alrededor de 177 a 260°C. y la mezcla es preferiblemente calentada por medio del contacto con estas superficies hasta una temperatura dentro del margen de alrededor de 165 a 249°C. en un período dentro de un margen de alrededor de 1/2 minuto a 3 minutos.

La cantidad de NaOH usada para hacer la mezcla alcalina debe ser por lo menos de alrededor del 110% de la cantidad estequiométricamente requerida para neutralizar toda la acidez de la mezcla ácida y toda la acidez obtenible por la completa apertura del anillo del contenido de sultonas de la mezcla ácida. Preferiblemente la cantidad está en el margen de alrededor de 120 a 140% de la cantidad estequiométrica.

El hidróxido de sodio es preferiblemente suministrado como una solución acuosa (es decir, a una concentración de 15-25 ó 30%) para así mantener el contenido de agua de la mezcla resultante tan bajo como sea posible (es decir por debajo de 55% de agua).

Es deseable el mantener fría la mezcla ácida (preferiblemente a una temperatura por debajo de 49°C., es decir 27°C.) antes de la neutralización con hidróxido de sodio, y el tener la solución de hidróxido de sodio a una temperatura similarmente fría antes de su contacto con la mezcla ácida, para disminuir la posibilidad de sobrecalentamiento local, con la consiguiente decoloración, de porciones de material ácido no neutralizado durante la reacción de neutralización exotérmica. La temperatura durante la neutralización debe ser mantenida por debajo de 66°C, preferi-



blemente en el margen de hasta alrededor de 49°C., es decir, alrededor de 32°C. a 49°C. Una corriente de la mezcla ácida puede ser directa y continuamente mezclada con el hidróxido de sodio acuoso para formar una corriente de mezcla alcalina que fluye directa y continuamente a la zona de tratamiento con calor. En otro procedimiento la mezcla viscosa alcalina se deja estar (es decir en un recipiente con agitación) desde el cuál una corriente es continuamente sacada y pasada a la zona de tratamiento con calor. La neutralización puede ser efectuada en un circuito de reciclo cerrado que puede ser un circuito cerrado continuo de tubería que tiene orificios de entrada a través de los cuáles la mezcla ácida y la solución de hidróxido de sodio son alimentadas continuamente, y un orificio de salida a través del cuál el producto es continuamente retirado, siendo las velocidades totales de alimentación y retirada (las cuáles son substancialmente iguales) cada una de ellas solamente una fracción de la velocidad a la cuál la mezcla es pasada a través del circuito cerrado; por lo tanto la mezcla es reciclada muchas veces por el circuito y la composición del material retirado es substancialmente la misma que la del material en recirculación por el anillo.

La alimentación de monoolefina a ser sulfonada puede contener olefinas de la fórmula $RCH=CHR_1$, en donde R es un radical de alquilo y R_1 es alquilo o hidrógeno, preferiblemente hidrógeno, teniendo las olefinas, por ejemplo, 8-30 átomos de carbono, preferiblemente 12-21 átomos de carbono. La alimentación puede contener cantidades menores de otros constituyentes tales como olefinas secundarias o internas, diolefinas, olefinas cíclicas, aromáticos, naf-



tenos y alcanos, y puede ser producidas craqueando cera de petróleo, por polimerización catalítica de etileno, por deshidratación de alcoholes de cadena larga, etc. Hasta ahora los mejores resultados han sido obtenidos cuando las α -olefinas (en donde R_1 es H) constituyen una proporción mayor, es decir, por arriba de 70% y preferiblemente por lo menos 90% de la alimentación. Una alimentación de olefina particularmente preferida contiene en el margen de alrededor de 12 a 21 átomos de carbono en la molécula y rinde alqueno sulfonatos que tienen propiedades detergentes excelentes. Se han obtenido características de formación de espuma y deterativas especialmente buenas con el uso de una alimentación cuyo contenido de alfa-olefina consiste esencialmente en compuestos de 15 a 18 átomos de carbono.

En la reacción de sulfonación, la relación molar (en volumen) de gas inerte: SO_3 está generalmente en el margen de 5:1 a 100:1, preferiblemente por lo menos alrededor de 10:1, es decir 50:1 a 20:1.

Entre los gases inertes que pueden ser usados para la dilución del trióxido de azufre están el aire y el nitrógeno, los cuáles son preferidos, dióxido de carbono, dióxido de azufre, hidrocarburos parafínicos de bajo peso molecular, etc. El trióxido de azufre gaseoso puede ser obtenido vaporizando un trióxido de azufre líquido, estabilizado, o usando gas de convertidor obtenido de un quemador de azufre.

Cuando se lleva a cabo la reacción inicial de SO_3 -olefina es ventajoso mantener un contacto íntimo entre una fuente de SO_3 gaseoso y la olefina. Esto puede ser efectuado convenientemente en una forma continua exponiendo al

341885



SO₃ una o ambas caras de una película fina y fluyente de olefina, por ejemplo, haciendo pasar la película fina de olefina hacia abajo por la pared de un tubo, dentro de la porción interior del cuál es inyectado el SO₃.

5 Durante la reacción inicial de SO₃-olefina la temperatura es ventajosamente mantenida por debajo de 60°C., una temperatura menor que alrededor de 50°C. y, prefiriéndose cuando sea posible, no por arriba de alrededor de 40°C. (es decir dentro del margen de alrededor de 10-40°C.). Es usualmente deseable trabajar a una temperatura a la cuál el material sulfonado producido por la reacción se mantiene en condición líquida. En general es deseable el usar una temperatura lo más baja posible, es decir una temperatura que sea 5°C. ó menos, superior a la temperatura a la cuál se produce congelación o precipitación. Debido a que la reacción entre el SO₃ y la olefina es exotérmica, es ventajoso el usar medios de enfriamiento apropiados; por lo tanto el enfriamiento puede ser efectuado haciendo pasar un medio refrigerante, tal como agua, a través de una camisa que rodea al reactor tubular en el cuál se lleva a cabo la reacción de SO₃-olefina.

15 Una "Mezcla Ácida de la Etapa I" (es decir una mezcla ácida que no ha sido tratada con el H₂SO₄ concentrado) puede contener, por ejemplo, alrededor de 35 moles % de material aniómicamente activo (basado en los moles de olefina y medido por valoración de la mezcla ácida con una solución patrón de bromuro de cetilo trimetilamonio). Las mezclas ácidas de la Etapa I y de la Etapa II son materiales usualmente viscosos, de color pardo oscuro, cuya apariencia es semejante a la de las barras de chocolate derre-



tidas.

Al hacer la mezcla ácida de la Etapa II el ácido sulfúrico puede ser suministrado como una corriente aparte, siendo agregado como una solución acuosa (es decir una solución de ácido sulfúrico al 60%) o como ácido sulfúrico del 100% o como oleum (por ejemplo del 65%). Oleum del 20% ha dado buenos resultados, así como lo ha dado el ácido sulfúrico suministrado como solución al 90 ó 97%; los últimos son preferidos sobre el oleum por la economía en el uso de material y por la producción de productos de un color más claro. La cantidad óptima de ácido sulfúrico incorporado en esta etapa del procedimiento depende de las condiciones de reacción en esta etapa y en la etapa inicial. Generalmente, la cantidad de ácido sulfúrico agregado estará en el margen de alrededor de 2 a 300 partes por peso por 100 partes por peso de mezcla ácida de la Etapa I. Para mezclas ácidas de la Etapa I hechas con 0,8-1,2 moles de SO_3 por mol de olefina, la cantidad de ácido sulfúrico agregado está preferiblemente en el margen de 2 a 100, es decir 2 a 50, partes por peso por 100 partes por peso de la mezcla de la Etapa I. Aunque se emplee una solución acuosa al 60% de H_2SO_4 , la cantidad de agua suministrada con el ácido agregado es pequeña, es decir, menor del 10% del peso de la mezcla de la Etapa I; en el procedimiento preferido es menor del 5%, usualmente menor del 3%. Por lo tanto, el tratamiento con ácido sulfúrico se lleva a cabo bajo condiciones substancialmente no hidrolizantes, en contraste con el tratamiento en un medio diluído acuoso.

El tratamiento con ácido sulfúrico es preferiblemente efectuado a una temperatura suficiente para mantener

341885



La mezcla en un estado fluido. Las temperaturas pueden, por ejemplo, estar en el margen de alrededor de 10 a 100°C., preferiblemente en el margen de alrededor de 25 a 60°C.

5 La duración del tratamiento con ácido sulfúrico es ventajosamente relativamente corta, preferiblemente menor que alrededor de una hora, siendo obtenidos los mejores resultados con tiempos menores que alrededor de 20 minutos, es decir, 5 minutos o menos. Se han obtenido buenos resultados aún cuando el ácido sulfúrico fué inyectado dentro de la

10 mezcla de la Etapa I menos que un minuto antes de que la mezcla fuera puesta en contacto con un agente neutralizante alcalino (es decir NaOH acuoso en exceso); en un experimento la mezcla de la Etapa I fué mezclada con el ácido sulfúrico y calentada a alrededor de 55°C. durante un período

15 de alrededor de 13 segundos y, entonces, neutralizada directamente.

La adición del ácido sulfúrico puede ser efectuada en cualquier aparato apropiado, preferiblemente uno en el cuál los ingredientes son mezclados entre sí a fondo y

20 rápidamente. Una técnica apropiada para una operación continua es alimentar la mezcla de la Etapa I y el ácido sulfúrico a un circuito cerrado de reciclo. También se han obtenido buenos resultados cuando el ácido sulfúrico fué inyectado dentro de la mezcla de la Etapa I mientras el último

25 estaba pasando a través del equipo de sulfonación; por ejemplo, cuando se empleaba una torre tubular de película descendente, como se ha descrito anteriormente, alimentándose la olefina y el SO₃ diluido por la parte superior de un tubo vertical de 6 m. de alto, el ácido sulfúrico fué

30 inyectado por un punto situado a la mitad de la altura del

341885



tubo. Aún otro método para llevar a cabo el tratamiento es alimentar el ácido sulfúrico y la mezcla de la Etapa I a una bomba situada en un extremo de un tramo de tubería que conduce, sin reciclo, a una zona de neutralización.

5 Se da el siguiente ejemplo para ilustrar aún más la invención.

EJEMPLO

En este ejemplo se usó una alimentación de olefina de C_{16} - C_{20} preparada por polimerización aniónica de etileno y conteniendo 99% en volumen de olefinas y 1% de saturados; por análisis cromatográfico su distribución por número de carbonos era 1% por peso de C_{14} , 42% por peso de C_{16} , 32% por peso de C_{18} , 24% por peso de C_{20} , y 1% por peso de C_{22} ; por análisis infrarojo de las olefinas, el 93% en moles tenía un grupo terminal $-CH=CH_2$; 1/2% en moles eran olefinas internas, 6% en moles eran olefinas de cadena ramificada con un grupo terminal $>C=CH_2$ unido a dos radicales de alquilo, y 1/2% en moles eran olefinas de cadena ramificada con un grupo interno de $>C=CH--$ unido a tres radicales de alquilo.

La alimentación fué alimentada por la parte superior de un reactor tubular de 6m. de alto, a una velocidad de 182 Kg. por hora y fluía hacia abajo con una película fina por la pared interna del reactor, mientras una mezcla gaseosa de SO_3 y aire conteniendo 5% de SO_3 por volumen era inyectada por la parte superior del reactor a una velocidad de 6'6 Kg por hora de SO_3 . La temperatura del reactor era de alrededor de 43°C. Dentro de la mezcla que abandonaba el reactor se inyectó continuamente una corriente de ácido sulfúrico concentrado (97%) a una velocidad de 2,3 Kg.

341885



por hora. La mezcla ácida de la Etapa II resultante fué alimentada a un circuito cerrado de reciclo mantenido a 43°C. 36'3 Kg por hora de NaOH acuoso al 18% fueron también inyectados dentro del circuito. La velocidad de reciclo en el circuito y la longitud del circuito eran tales que el tiempo promedio de permanencia del material en el circuito era de 20 minutos. La lechada en el circuito, la cuál (debido al volumen grande material reciclado) era de una composición substancialmente uniforme por todo el circuito, tenía una viscosidad de alrededor de 5000 centipoises (Viscosímetro Brookfield, husillo No. 3, velocidad No. 10 a 37'8°C) y un contenido de agua de 45-50%; su contenido de "sólidos" orgánicos era alrededor de la mitad del de alqueno sulfonato sódico soluble en agua, y alrededor de la mitad del de sultona insoluble en agua. La lechada fué alimentada a un intercambiador de calor de plancha y marco cuyas planchas eran calentadas con vapor de agua a una presión de 8'4 Kg/cm² manométricos y a una temperatura de 177°C; la capacidad del intercambiador de calor para la mezcla que estaba siendo calentada era de 5'7 litros y el tiempo promedio de permanencia en el mismo era de alrededor de 3 minutos. Justamente antes de que la mezcla emergiera del intercambiador de calor tenía una temperatura de 166°C., al emerger a la atmósfera algo del agua se evaporaba instantáneamente (7,3% del total de la alimentación) y la temperatura descendía a 105°C. El producto tenía una viscosidad de solamente 950 centipoises (medido como arriba pero a 27'8°C) y su contenido de material aniónicamente activo era de 43%. Contenía 1,8% de "Aceite libre" y 1,7% de "aceite libre destilable con glicol", indicando que prácticamente todo el aceite libre era hidrocarburo no sulfonado; el



"aceite libre" es un material obtenido por extracción con pentano de una solución en etanol acuoso del producto, mientras que "aceite libre destilable con glicol" es determinado por un análisis llevado a cabo en otra muestra del producto substancialmente en la forma descrita en el Journal of the American Oil Chemists' Society, Vol 40 (1963), pags. 257-260.

Aunque la invención ha sido ilustrada con hidróxido de sodio como base, se entenderá que está dentro del más amplio alcance de la invención el emplear otros hidróxidos de metal alcalino tales como el hidróxido de potasio u otros agentes alcalinos neutralizantes, solos o en combinación con el hidróxido de sodio.

A pesar de que la presente invención ha sido descrita refiriéndose a realizaciones y ejemplos particulares, será evidente para los expertos en la técnica que las mismas pueden ser substituídas por variaciones y modificaciones, sin apartarse de los principios y verdadero espíritu de la invención.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, con fecha 2 de Agosto de 1966, bajo el número 569.565 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

Los puntos de Invención propia y nueva que se pre-

341885



sentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España por Veinte años, son los siguientes:

5 1º.- Un procedimiento para la producción de sulfonatos de olefinas por reacción de SO_2 y una olefina, para producir una mezcla ácida, seguida por un tratamiento alcalino acuoso para convertir la mezcla ácida en un sulfonato de olefina, caracterizado por la mejora que comprende neutralizar primeramente la mezcla ácida con un material
10 acuoso alcalino mientras se mantiene la temperatura por debajo de alrededor de 66°C ., siendo tal la cantidad de material alcalino y agua que la mezcla resultante tiene un pH de por lo menos alrededor de 12 y tiene una viscosidad de por lo menos alrededor de 10.000 centipoises, e introducir continuamente la mezcla alcalina viscosa en una zona
15 mantenida bajo una presión superatmosférica, en la cuál dicha mezcla hace contacto con una superficie calentada sólida de un intercambiador de calor, mantenida a una temperatura de por lo menos alrededor de 177°C , para así elevar
20 la temperatura de la mezcla hasta por lo menos alrededor de 166°C , mediante dicho contacto, en un período menor de 5 minutos.

25 2º.- Un procedimiento como el de la reivindicación 1, en el cual el material acuoso alcalino es una solución acuosa de hidróxido de sodio en una cantidad de alrededor de 110-140% de la cantidad estequiométricamente
30 requerida para neutralizar toda la acidez de la mezcla ácida y toda la acidez obtenible en la apertura completa del anillo del contenido de sulfona de la mezcla ácida, y la olefina es una alfa-olefina de 12 a 21 átomos de carbono.



3º.- Un procedimiento como el de las reivindicaciones 1 ó 2, en el cual la mezcla ácida es producida tratando un producto de reacción de SO_3 -olefina con ácido sulfúrico concentrado.

5 4º.- Un procedimiento como el de la reivindicación 3, en el cual la olefina es una alfa-olefina de 8 a 30 átomos de carbono.

10 5º.- Un procedimiento como el de la reivindicación 3, en el cual la olefina es una alfa-olefina de 12 a 21 átomos de carbono.

15 6º.- Un procedimiento como el de cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, en el cual el material acuoso alcalino es una solución acuosa de hidróxido de sodio en una cantidad de alrededor de 120-140% de la cantidad estequiométricamente requerida para neutralizar todo la acidez de la mezcla ácida y toda la acidez obtenible en la apertura completa del anillo del contenido de sultona de la mezcla ácida, y el contenido de agua de dicha mezcla está por debajo de 55%.

20 7º.-Un procedimiento como el de cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6, en el cual la viscosidad de dicha mezcla alcalina viscosa está en el margen de alrededor de 10.000-30.000 centipoises, y la viscosidad del producto resultante tratado con calor es de alrededor de 500-
25 1000 centipoises, dicha superficie de intercambio de calor está a una temperatura en el margen de alrededor de 177 a 260°C, y la temperatura de la mezcla es elevada hasta un valor dentro del margen de alrededor de 166a 249°C.

30 8º.- Un procedimiento para la producción de sulfonatos de olefinas.

341885



Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 5 JUL 1967

P.A.

Alberto de Echarra
for [illegible]

PSO/.

341885