

188468

PATENTE
DE
INVENCION

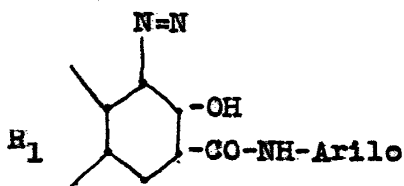


por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS DERIVADOS DE AZOCOLORANTES", a favor de la firma suiza CIBA Société Anonyme, domiciliada en Basilea (Suiza).

MEMORIA DESCRIPTIVA

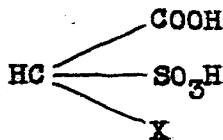
Se ha encontrado que se obtienen nuevos y valiosos derivados de azocolorantes, si se hace reaccionar con un mol de un azocolorante que est  libre de grupos disolventes y que contengan la agrupación atómica

5.



en la cual H_1 significa un radical anular condensado con el anillo bencénico en los sitios marcados con rayitas de valencia, dos moles de un halogenuro de un ácido de la fórmula general

10.



15.

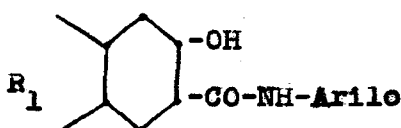


188468

en la cual X significa un átomo de cloro o bromo.

Los colorantes de la fórmula antes citada son conocidos en gran número, particularmente como pigmentos producidos sobre la fibra. Dichos colorantes pueden prepararse, como es sabido, asimismo en substancia, de un modo sencillo, por copulación de diazocompuestos que estén libres de grupos disolventes, con componentes de copulación que contengan la agrupación atómica

5.



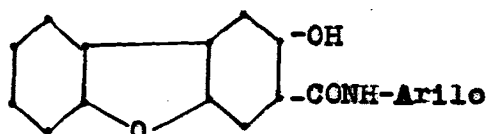
Como diazocompuestos pueden emplearse al efecto, las bases diazotadas que usualmente entran en consideración para la preparación de colorantes hielo, vg. los diazocompuestos de 3-cloro-1-aminobenzol, 2,5-dicloro-1-aminobenzol, 2-trifluometil-4-cloro-1-aminobenzol, 2-cloro-5-trifluometil-1-aminobenzol, 2-etilsulfón-5-trifluometil-1-aminobenzol, 3,5-di-(trifluometil)-1-aminobenzol, 2-nitro-1-aminobenzol, 2-nitro-4-cloro-1-aminobenzol, 2-nitro-4-metil-1-aminobenzol, 2-nitro-4-metoxi-1-aminobenzol, 2-metoxi-5-nitro-1-aminobenzol, 2-metil-4-cloro-1-aminobenzol, 2-metoxi-5-cloro-1-aminobenzol, 3,2'-dimetil-4-amino-1,1'-azobenzol, 4-benzoilamino-5-metil-2-metoxi-1-aminobenzol, 4-benzoilamino-2,5-dietoxi-1-aminobenzol, 1-aminonaftalina.

15.

20.

25.

Como componentes de copulación pueden emplearse vg. las combinaciones de la fórmula general



30.

pero particularmente aquellas de la fórmula general



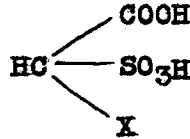
188468

Al efecto el radical arilo puede ser, por ejemplo, un radical naftalina, o un radical de la serie de los bencoles como vg. feni-

5. lo, 2-metil-fenilo, 2-metoxifenilo, 4-cloro-2-metilfenilo, 2,5-dimetoxi-4-clorofenilo, 2,4-dimetoxi-5-clorofenilo, 2-metil-4-metoxifenilo, etc.

Como halogenuros de ácidos de la fórmula general

10.



15. entran en consideración con el presente procedimiento, los halogenuros, particularmente el cloruro de ácido bromoacético-ácido sulfónico, o de preferencia, de ácido cloroacético-ácido sulfónico.

20.

Para el presente procedimiento resultan apropiados, en primer lugar, los halogenuros de ácidos de la índole reseñada que contienen el grupo -CO-halógeno, especialmente el grupo -COCl, a cuyo efecto no hace falta que esté transformado el grupo -SO₃H-, de cuyo igualmente apto para la formación de un halogenuro de ácido, en el grupo -SO₂- halógeno.

25.

Los halogenuros ácidos de ácidos de la fórmula general arriba indicada, que se prestan particularmente bien para el presente procedimiento, pueden prepararse si se transforma el ácido cloro-, ó -bromoacético-ácido sulfónico (que de su parte resulta obtenible por transformación de ácido cloro- ó -bromoacético con trióxido de azufre), o las sales alcalinas del mismo, con halogenuros de



188468

- ácidos, preferentemente de constitución sencilla. Así se puede someter, por ejemplo, los ácidos a un tratamiento con cloruro de tionilo excesivo y separar mediante destilación, una vez efectuada la transformación, el exceso de cloruro de tionilo. Resulta más conveniente la transformación con ayuda de halogenuros de ácido sulfónico aromáticos, como cloruro de ácido benzolsulfónico, o cloruro de ácido p-toluolsulfónico o, lo cual se muestra como particularmente ventajoso, con la ayuda de fósgeno. Por regla general conviene (excepción: transformación con cloruro de tionilo)
5. efectuar esta reacción en presencia de una base orgánica, terciaria, vg. de trimetilamina, trietilamina, N-metil-morfolina o, de preferencia, piridina. De trabajarse en ausencia de piridina y en presencia de trietilamina, o de trietilamina, resulta ventajosa para el transcurso sin dificultades de la reacción, generalmente, una adición de un disolvente orgánico inerte, como benzol, clorobenzol, o-diclorobenzol, 1,2,4-triclorobenzol, nitrobenzol, dioxano, etc. Estos métodos ofrecen, además, la ventaja de que los halogenuros de las mezclas conteniendo ácido cloro- o bromoacético-ácido sulfónico así obtenidos pueden utilizarse sin más para
10. la transformación con los colorantes, conforme al presente procedimiento.

- Tales mezclas se preparan convenientemente de modo que se introduce, primero, el ácido cloro- ó -bromoacético-ácido sulfónico en piridina y que se adiciona, seguidamente, a temperatura algo aumentada, vg. a 30-40°, el halogenuro de ácido (por ejemplo, el cloruro de ácido p-toluolsulfónico), o respectivamente, introduciendo fósgeno en forma de gas.
- 15.

- Un medio de acilación, especialmente valioso, es obtenido si se adiciona a la mezcla obtenida de la manera que se acaba de describir, aún una base terciaria, más enérgica que la piridina, vg. la
- 20.
- 25.
- 30.

188468-1 JU



trimetilamina o, de preferencia, trietilamina. Así se puede, por ejemplo, mezclar el ácido cloro- o bromoacético-ácido sulfónico con piridina, adicionar seguidamente el halogenuro de ácido, o introducir fósgeno, añadiendo finalmente todavía trietilamina.

5. Además, se pueden juntar también el ácido cloro- ó -bromoacético-ácido sulfónico con uno de los disolventes inertes, antes citados, adicionando trietilamina, e introducir el halogenuro de ácido, o incorporar fósgeno.

10. Las mezclas reaccionales así obtenibles, son valiosos medios de acilación, con los cuales pueden transformarse de una manera sencillísima los colorantes correspondientes a la definición facilitada al principio. Al efecto, se puede introducir los colorantes respectivos simplemente en la mezcla, llevando a término la transformación con arreglo al presente procedimiento mediante un ligero calentamiento, vg. a aproximadamente 60-100° C. Pero también se

15. puede mezclar el colorante y el ácido cloro- o bromoacético sulfónico en cualquier orden con la base terciaria (vg. piridina), adicionar el halogenuro aromático de ácido sulfónico (vg. cloruro de ácido p-toluolsulfónico), o respectivamente, introducir fósgeno ,
20. añadiendo eventualmente otra base terciaria más, como trimetilamina o trietilamina, y efectuar la transformación del halogenuro que se va originando del ácido halógeno-carboxílico-ácido sulfónico con el colorante, mediante calentamiento. Además, se puede mezclar el ácido cloro- o bromoacético-ácido sulfónico con un disolvente orgánico

25. inerte, una base terciaria apropiada (de preferencia, trietilamina), y el colorante, y seguidamente introducir en esta mezcla el halogenuro de ácido, o respectivamente incorporar fósgeno. Asimismo, se pueden finalmente mezclar el ácido cloro- o bromoacético-ácido sulfónico (vg. el cloruro de ácido cloroacético-ácido sulfónico, obtenible mediante cloruro de tionilo a base de ácido cloroacético-ácido

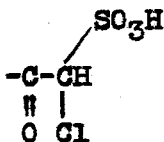
30. sulfónico)



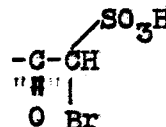
188468

sulfónico), bajo adición de un disolvente orgánico inerte, con trietilamina y el colorante, efectuando la acilación del colorante luego a temperatura aumentada. De todas estas maneras es incorporado facilísimamente dos veces el radical

5.



ó respectivamente



10.

en la molécula de colorante, o sea por una parte es esterificado el grupo hidroxilo del radical del componente de copulación, y por la otra entra un sendo radical acilo en el grupo -NH-acilo. Los derivados de colorante que se van formando en esta operación, resultan por regla general fácilmente solubles en el agua. Se

15.

puede comprobar, fácilmente, si ya no queda existente en la mezcla reaccional ningún material de partida, de modo que se averigua si una prueba diluida con agua acidulada no contiene ya ningún colorante insoluble al agua.

20.

La terminación de la preparación de la mezcla reaccional puede efectuarse, por ejemplo, de modo que se vierte el conjunto después de que haya tenido lugar el enfriamiento, en ácido mineral diluido, vg. ácido sulfúrico, segregando y separando de la solución ácida el colorante por adición de cloruro sódico, y purificando eventualmente por disolución en ácido diluido débil y reprecipitación con

25.

cloruro sódico. De contener la mezcla reaccional un disolvente orgánico, difícilmente o insoluble con agua, éste puede ser separado por destilación, vg. después de vertido en ácido mineral diluido y adición de cloruro sódico, eventualmente bajo presión disminuida.

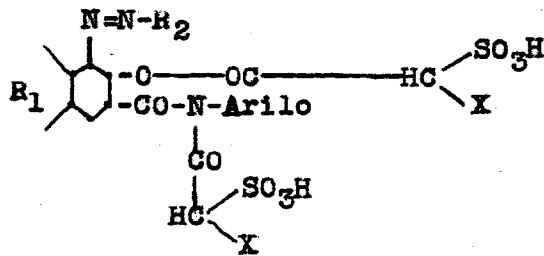
30.

Los derivados de colorantes obtenibles según el presente procedimiento, son nuevos. Corresponden a base de los conocimientos actuales (véanse también Helvetica Chimica Acta, Tomo 24, fasc.



188468

extraord., páginas 50-57), a la fórmula general:



5.

en la cual significan

10.

R₁ un radical anular, condensado del modo indicado con el radical benceno,

R₂ el radical de un diazocomponente adecuado para la producción de colorantes hielo, y

X un átomo de cloro, o de bromo.

15.

Los nuevos derivados de colorantes obtenibles conforme al presente procedimiento, tienen la propiedad de ser relativamente resistentes, ante todo a baja temperatura, a los ácidos diluidos. En cambio, es sorprendente su fácil dissociabilidad con incluso débiles álcalis, con lo cual es involucionado el colorante insoluble de partida. Así, basta un breve tratamiento con solución amoniacal acuosa, diluida, fría, para retroformar estos derivados de colorante prácticamente por completo en los colorantes de partida.

20.

Debido a estas propiedades, los nuevos derivados de colorantes obtenibles con arreglo al presente procedimiento, representan productos valiosísimos, los cuales se prestan particularmente para la producción de tinturas textiles, vg. tinturas de fular, y para su empleo en la estampación de telas.

25.

Se obtienen resultados valiosísimos, si se trata las estampaciones obtenibles de modo en sí conocido, con pastas de estampar ácidas hasta neutras, conteniendo los derivados de colorantes preparados con arreglo al presente procedimiento, con álcalis, de

30.



188468

preferencia con amoníaco. Este tratamiento alcalino puede tener lugar con ventaja, con álcalis débiles y diluidos, en caso deseado, asimismo con amoníaco en forma de gas. El procedimiento de estampación que acaba de mencionarse, forma igualmente objeto del presente invento.

5.

En la patente francesa N^o 815.575 (Case 1438) se describen derivados de colorantes de composición similar que los obtenibles según el presente procedimiento. No obstante, queda relacionada la estampación con estos conocidos derivados de colorantes con ciertas dificultades, puesto que la saponificación de estos productos requiere generalmente cierto tiempo. Ahora bien, si se intenta con las estampaciones producidas a base de estos conocidos derivados de colorantes, llevar a cabo la saponificación vg. por tratamiento con álcalis, entonces a veces transcurre esta saponificación tan despacio, que el derivado de colorante soluble tiene tiempo suficiente para desprenderse de la fibra. De este modo no sólo son debilitados los sitios originariamente estampados, en su intensidad de coloración, sino que el derivado de colorante desprendido tinte muchas veces, es decir, mancha con frecuencia asimismo los sitios no estampados. Se procuró evitar esta desventaja de los productos conocidos, con arreglo a la patente francesa N^o 840.459, de manera que se efectuaba la saponificación en disoluciones salinas concentradas, a cuyo efecto el elevado contenido de sal tiene de impedir que se disuelvan los derivados solubles de colorante, o que se hace difícil el desprendimiento mediante la adición de reducidas cantidades de sales adecuadas, que transforman rápidamente los derivados solubles de colorante en compuestos metálicos difícilmente solubles, como vg. sales alcalinotérreas. Pero estos métodos son generalmente complicados y tan ajenos a la práctica del tintorero, que no han podido imponerse en la práctica.

10.

15.

20.

25.

30.

188468



- En comparación con estos métodos conocidos, el procedimiento de esta patente posee, según el cual son utilizados los nuevos productos de esta invención, la ventaja que puede manejarse con extraordinaria sencillez. Tanto el mismo proceso de estampación como igualmente la saponificación posteriormente necesaria, pueden tener lugar con arreglo a los métodos operatorios usuales y, aparte de los nuevos derivados de colorante, no se necesitan substancias poco usuales, ni cantidades excesivamente grandes de materias auxiliares, ni tampoco instalaciones de aparatos especiales. Además, la fácil posibilidad de saponificación de los nuevos derivados de colorante hace posible un trabajo rapidísimo y continuo, y proteger tanto el material a estampar como igualmente los aparatos ampliamente de influencias nocivas, puesto que no se requieren altas temperaturas ni reactivos perjudiciales para la saponificación.
5. Los derivados de colorantes conocidos por la patente francesa Nº 815.575, no podían además satisfacer siempre para la tintura de fibras de origen animal, particularmente de la lana, ya que a consecuencia de su resistencia a los álcalis sólo pueden saponificarse por medio de un tratamiento alcalino relativamente enérgico, o de duración prolongada, de preferencia un tratamiento con soluciones de hidróxido alcalino. Los nuevos derivados de colorante, obtenibles con arreglo al presente procedimiento, en cambio se prestan muy bien para la tintura y estampación de la lana, puesto que a consecuencia de su resistencia a los ácidos, relativamente buena, pueden ser fácilmente teñidos del modo usual en baño ácido, pudiendo ser seguidamente retransformados sobre la fibra de lana mediante un tratamiento suavísimo, que no perjudica de modo alguno la lana, vg. por breve tratamiento en solución amoniacal diluida, fría, en los productos de partida insolubles. En lugar de un tratamiento alcalino en frío, pueden saponificarse fácilmente sobre la
10. 15. 20. 25. 30.



188468

fibra, los derivados de azocolorantes, teñidos del modo usual, por ejemplo de baño sulfácido, asimismo por un prolongado tratamiento en medio neutro hasta ácido, en el calor vg. a 95-100° C. Mediante esta operación, se obtienen valiosas coloraciones, que ante todo pueden distinguirse por buenas solidez a la humedad y buena solidez al frotamiento.

5.

Los siguientes Ejemplos sirven para dilucidar el invento, sin limitar en modo alguno su protección. Al efecto, las partes significan -donde no se observa lo contrario- partes en peso; los porcentajes son porcentajes en peso; estando indicadas las temperaturas en grados Celsius.

10.

EJEMPLO 1.

60 partes de ácido cloroacético-ácido sulfónico (preparado según Baker y Burgers (Journal of the Chemical Society of London, 127, página 234) a base de 1 mol de ácido cloroacético y 1,1 mol de trióxido de azufre) son mezcladas bajo agitación con 400 partes en volumen de piridina seca. El ácido cloroacético-ácido sulfónico entra primero en la piridina, bajo calentamiento en solución, después de lo cual seguidamente se va formando rápidamente una espesa papilla cristalina. En esta papilla cristalina son introducidas, a aproximadamente 30 a 40°, 36 partes de fósforo gaseoso, durante 1/2 a 1 hora más o menos, durante cuyo lapso va desapareciendo paulatinamente la blanca masa cristalina, formándose un producto pardo, aceitoso, después de lo cual se adicionan 30 partes del azocolorante a base de 1-amino-naftalina diazotada y (2'-oxi-3'-naftoilamino)-benzol. Esta mezcla es calentada entonces bajo agitación a 70-75°. El colorante de pigmento entra en disolución en el espacio de breve tiempo, y el color rojo-violeta de la solución se ha transformado al pardo. Una prueba de esta mezcla reaccional ha resultado claramente soluble en agua. Después de una

15.

20.

25.

30.

188468



- duración de la reacción de 20 minutos, es enfriada la mezcla reaccional a temperatura interior, e introducida bajo agitación en una mezcla fría de 1500 partes de agua y 210 partes de ácido sulfúrico concentrado. Después de la adición de 100 partes de cloruro sódico, ha quedado precipitado el producto reaccional como masa grasienda oscura. Por calentamiento a 40-50^o, se va apelsonando el producto de reacción precipitado mediante una sal, sedimentándose en el fondo del recipiente, de modo que se puede separar fácilmente el agua de piridina sulfúrica, de coloración parda. Seguidamente es disuelto el producto reaccional otra vez en agua, bajo adición de reducida cantidad de ácido acético diluido, y bajo ligero calentamiento, y precipitado mediante una sal con cloruro sódico. Después de secado en el vacío a 40-50^o, constituye un polvo pardo, que se disuelve fácil y claramente en el agua con un color pardo. De la disolución acuosa del nuevo producto de acilación, inmediatamente se segrega, después de la adición de álcalis diluidos, otra vez el pigmento de partida insoluble.

EJEMPLO 2.

- A la mezcla reaccional, preparada como se expone en el Ejemplo 1, a base de 60 partes de ácido cloroacético-ácido sulfónico, 400 partes en volumen de piridina seca, y 36 partes de fósgeno, son adicionadas, a 30-40^o, 35 partes del azocolorante a base de 2,5-dicloro-1-aminobenzol diazotado y 1-(2'-oxi-3'-naftoilamino)-2-metoxibenzol, calentándose bajo agitación a 70-75^o. Al cabo de una duración reaccional de 15-30 minutos, ha quedado terminada la acilación, habiendo resultado claramente soluble en agua una prueba de la mezcla reaccional. La mezcla reaccional enfriada a temperatura ambiente, es introducida seguidamente bajo agitación en una mezcla de 1500 partes de agua y 210 partes de ácido sulfúrico concentrado, adicionando 100 partes de cloruro sódico y calentando a 40-50^o, para



188468

- que el producto reaccional segregado en forma resinosa, se apelotone y deposite=sedimente bien. Una vez decantada el agua piridínica ácida, el residuo es disuelto otra vez, en el calor, con 1000 partes de agua y 25 partes en volumen de ácido acético al 10 %, y
5. otra vez separado por precipitación con 150 partes de cloruro sódico. El producto reaccional constituye, después del secar a 40-50° en el vacío, un polvo pardo-rojizo, que se disuelve fácil y claramente en agua con un color pardo rojizo, siendo transformado por saponificación después de la adición de álcalis diluidos, inmediatamente en el pigmento de partida insoluble.
- 10.

EJEMPLO 3.

- A la mezcla reaccional, preparada según se indica en el Ejemplo 1, a base de 60 partes de ácido cloroacético-ácido sulfónico, 400 partes en volumen de piridina seca, y 36 partes de fósgeno,
15. son añadidas a 30-40°, 32 partes del azocolorante a base de 3-cloro-1-aminobenzol diazotado y 1-(2'-oxi-3'-naftoilamino)-2'-metoxi-benzol, y calentadas bajo agitación a 70-75°. La acilación queda terminada al cabo de una duración reacción de 15-30 minutos, habiendo resultado una prueba de la mezcla reaccional claramente
20. soluble en agua. La mezcla reaccional, enfriada a temperatura ambiente, es adicionada seguidamente, bajo agitación, a una mezcla de 1500 partes de agua y 210 partes de ácido sulfúrico concentrado, añadiendo 100 partes de cloruro sódico y calentando a 40-50°, después de lo cual se sedimenta bien el producto reaccional segregado en
25. forma resinosa. Después de decantada el agua piridínica ácida, es disuelto el residuo otra vez con 1000 partes de agua y 25 partes en volumen de ácido acético al 10 %, bajo ligero calentamiento, y otra vez separado por precipitación con 180 partes de cloruro sódico. Después del secado en el vacío a 40-50°, constituye el
30. producto reaccional un polvo pardo anaranjado, que se disuelve



188468

fácil y claramente en agua con un color naranja, volviendo a dar después de la adición de álcalis diluidos inmediatamente el pigmento insoluble de partida.

EJEMPLO 4.

5. 2,1 partes de azocolorante a base de 1-aminonaftalina diazotada y (2'-oxi-3'-naftoilamino)-benzol son mezcladas con 30 partes en volumen de piridina seca, adicionándose seguidamente 4,4 partes de ácido cloroacético-ácido sulfónico, y 4,75 partes de cloruro de ácido p-toluolsulfónico. Seguidamente se calienta la mezcla reaccional bajo agitación a 70-80°. Después de una duración reaccional de 15 minutos, ha virado el color rojo-violeta de la solución reaccional en pardo, habiendo resultado claramente soluble en agua una prueba de la mezcla reaccional. La mezcla reaccional, enfriada a temperatura ambiente, es vertida en una mezcla de 150 partes de agua y 18 partes de ácido sulfúrico concentrado, bajo agitación, siendo separado completamente en forma resinosa, por precipitación con cloruro sódico, el producto reaccional, algo calentado, y el agua piridínica seguidamente separada por decantación. El residuo es disuelto una vez más con 100 partes de agua, bajo adición de un poco de ácido acético al 10 %, otra vez separado por precipitación con cloruro sódico, y secado en el vacío a 40-50°. El producto reaccional constituye un polvo de un color burdeos, que se disuelve clara y fácilmente en el agua y que segrega otra vez álcalis diluidos inmediatamente el insoluble pigmento de partida.

25. EJEMPLO 5.

30. 4,4 partes de ácido cloroacético -ácido sulfónico son mezcladas, bajo agitación, con 30 partes en volumen de piridina seca, en cuya operación se va originando bajo calentamiento a 50-60° después de la previa disolución del ácido cloroacético-ácido sulfónico, una papilla cristalina ligeramente teñida. A 35-45° son adicionadas a esta



188468

5. papilla cristalina 4,5 partes de cloruro de ácido benzolsulfónico, obteniéndose después otra vez una solución clara. A la solución reaccional se añaden 2,1 partes de 1 azocolorante a base de 1-aminonaftalina diazotada y (2'-oxi-3'-naftoilamino)-benzol, calentando bajo agitación a 70-75°. Después de una breve duración reaccional, ha tenido lugar la acilación, habiendo resultado una prueba de la mezcla reaccional claramente soluble en agua. El producto reaccional, obtenido del mismo modo como en el Ejemplo 4, es idéntico al de aquél.

10. EJEMPLO 6.

60 partes de ácido cloroacético-ácido sulfónico son mezcladas con 400 partes en volumen de piridina seca, adicionándose a 40-40° a la papilla cristalina formada, 35 partes del azocolorante a base de 2,5-dicloro-1-aminobenzol diazotado y 1-(2'-oxi-3'-naftoilamino)-2-metoxibenzol, introduciéndose luego a 30-40°, 36 partes de fósgeno. Después de haber tenido lugar la recogida del fósgeno, se calienta la mezcla reaccional a 60-70°, habiendo entrado al cabo de aproximadamente 10-20 minutos de duración reaccional, el pigmento de disolución, quedando terminada la acilación. Una prueba de la mezcla reaccional parda ha resultado claramente soluble en el agua. Entonces se vierte la mezcla reaccional, enfriada a temperatura ambiente, bajo agitación, en una mezcla de 1500 partes de agua y 210 partes de ácido sulfúrico concentrado, adicionándose 100 partes de cloruro sódico, se calienta el conjunto a 40-50°, en cuya operación se va depositando bien el producto reaccional segregado en forma resinosa. Después de decantada el agua piridínica ácida, es disuelto el residuo con 1000 partes de agua y 25 partes en volumen de ácido acético al 10 %, bajo ligero calentamiento, y otra vez precipitado con 150 partes de cloruro sódico, y secado en el vacío a 40-50°. Constituye un polvo pardo-rojizo que se disuelve fácil y

15.

20.

25.

30.

188468



claramente en agua con un color pardo rojizo, y que disocia después de la acción de álcalis diluidos, inmediatamente otra vez el insoluble pigmento de partida.

EJEMPLO 7.

7. 60 partes de ácido cloroacético-ácido sulfónico son mezcladas con 400 partes en volumen de piridina seca, adicionándose 35 partes del azocolorante a base de 2,5-dicloro-1-aminobenzol diazotado y 1-(2'-oxi-3'-naftoilamino-2-metoxibenzol e incorporándose 33 partes de fósgeno a 65-70°. En esta operación se va disolviendo paulatinamente el pigmento y una prueba de la mezcla reaccional resulta al final de la reacción claramente soluble en agua. La mezcla reaccional, enfriada a temperatura ambiente, seguidamente es adicionada bajo agitación a una mezcla de 1500 partes de agua y 210 partes de ácido sulfúrico concentrado, añadiéndose 100 partes de cloruro sódico y calentándose el conjunto a 40-50°, después de lo cual se deposita bien el producto reaccional segregado en forma resinosa. Después de haberse decantado el agua piridínica ácida, el residuo es disuelto, bajo ligero calentamiento, con 1000 partes de agua y 25 partes en volumen de ácido acético al 10 %, y otra vez precipitado con 150 partes de cloruro sódico. El producto de reacción constituye después del secado a 40-50°, un polvo pardo-rojizo, que se disuelve fácil y claramente en el agua con un color pardo-rojizo, volviendo a disociar después de la adición de álcalis diluidos, inmediatamente el insoluble pigmento de partida.

25. EJEMPLO 8.

30. 4,4 partes de ácido cloroacético-ácido sulfónico son mezcladas con 40 partes en volumen de piridina seca, adicionándose a la papi-lla cristalina formada 5 partes de cloruro de ácido p^o-toluolsulfónico, añadiendo después de haber tenido lugar la transformación, aún 10,3 partes de trietilamina seca y 2,9 partes del azocolorante a



188468

- base de 4-benzoilamino-2,5-dietoxi-1-aminobenzol diazotado y (2'-oxi-3'-naftoilamino)-benzol. La mezcla obtenida es calentada seguidamente bajo agitación a 90-95^o, teniendo lugar al cabo de 15-30 minutos de duración reaccional, la acilación y habiendo resultado una prueba de la mezcla reaccional claramente soluble en agua acidulada. La mezcla reaccional, enfriada a temperatura ambiente, es vertida entonces bajo agitación en una mezcla de 150 partes de agua y 26 partes de ácido sulfúrico concentrado, adicionándose 10 partes de cloruro sódico, calentando el conjunto a 40-50^o, en cuya operación se deposita bien el producto reaccional segregado en forma resinosa. Después de decantada el agua trietilamina-piridínica ácida, se disuelve el residuo con 200 partes de agua y 5 partes en volumen de ácido acético al 10 %, volviendo a precipitarse con 30 partes de cloruro sódico. El producto reaccional, segregado en forma sólida, es separado por filtración y secado en el vacío a 40-50^o. Constituye un polvo pardo negruzco que se disuelve fácil y claramente en el agua con un color pardo subido, disociando después de la adición de álcalis diluidos, inmediatamente otra vez el insoluble pigmento azul de partida.
20. EJEMPLO 9.
- 6 partes de ácido cloroacético-ácido sulfónico son mezcladas con 30 partes en volumen de piridina seca. A la papilla cristalina que se ha formado se adicionan 2,9 partes del azocolorante a base de 4-benzoilamino-2,5-dimetoxi-1-amino-benzol diazotado y (2'-oxi-3'-naftoilamino)-benzol, añadiendo seguidamente aún 6,5 partes de cloruro de ácido p-toluolsulfónico y 26 partes de una solución de trimetilamina al 23,2 % en piridina. La mezcla reaccional obtenida es calentada seguidamente bajo agitación a 90-95^o, habiéndose efectuado después de una duración reaccional de 1/2 a 1 hora la acilación y habiendo quedado claramente soluble en agua acidulada una



188468

- prueba de la mezcla reaccional. La mezcla reaccional enfriada a temperatura ambiente es vertida entonces, bajo agitación, en una mezcla de 200 partes de agua y 31 partes de ácido sulfúrico concentrado, adicionándose 15 partes de cloruro sódico y calentando el conjunto a 40-50^o, en cuya operación se sedimenta bien el producto reaccional, segregado en forma resinosa. Después de haberse decantado el agua trimetilamina-piridínica ácida, se disuelve el residuo con 200 partes de agua y 5 partes en volumen de ácido acético al 10 %, y se precipita otra vez con 40 partes de cloruro sódico. El producto reaccional, segregado en forma sólida, es separado por absorción y secado en el vacío a 40-50^o. El producto reaccional obtenido corresponde al producto del Ejemplo 8.
- 5.
- 10.

EJEMPLO 10.

- 4,4 partes de ácido cloroacético-ácido sulfónico son mezcladas con 40 partes en volumen de piridina seca. A la papilla cristalina formada se añaden 2,9 partes del azocolorante a base de 4-benzoil-amino-2,5-dietoxi-1-amino-benzol diazotado y (2'-oxi-3'-naftoilamino)-benzol, y seguidamente aún 16,3 partes de trietilamina. En esta mezcla reaccional se incorporan a 30-40^o, 2,6 partes de fósgeno, después de lo cual es calentado bajo agitación a 90-95^o. La acilación ha tenido lugar después de una duración reaccional de 10-20 minutos y una prueba de la mezcla reaccional ha resultado claramente soluble en agua acidulada. La obtención del producto reaccional tiene lugar con arreglo a las indicaciones del Ejemplo 8; el producto obtenido resulta idéntico con el producto del Ejemplo 8.
- 15.
- 20.
- 25.

EJEMPLO 11.

- 6 partes de ácido cloroacético-ácido sulfónico se mezclan con 40 partes en volumen de piridina seca, se agregan a la papilla cristalina formada 3 partes del azocolorante a base de 4-benzoil-amino-2,5-dietoxi-1-amino-benzol diazotado y 1-(2'-oxi-3'-naftoil-
- 30.



188468

amino)-2-metoxi-benzol, añadiéndose seguidamente todavía 10,3 partes de trietilamina y 6,5 partes de cloruro de ácido p-toluol-sulfónico. La mezcla obtenida se calienta bajo agitación a 80-90°, habiendo quedado efectuada la acilación después de una duración

5. reaccional de 10-20 minutos y habiendo resultado claramente soluble en agua acidulada una prueba de la mezcla reaccional. La mezcla reaccional enfriada a temperatura ambiente es vertida entonces bajo agitación en una mezcla de 150 partes de agua y 26 partes de ácido sulfúrico concentrado, se adicionan 10 partes de cloruro sódico,
10. se calienta el conjunto a 40-50°, depositándose en esta operación bien el producto reaccional segregado en forma resinosa. Después de decantada el agua trietilamina-piridinica ácida, es disuelto el residuo con 200 partes de agua y 5 partes en volumen de ácido acético al 10 % y otra vez precipitado con 70 partes de cloruro sódico. El producto reaccional, segregado en forma sólida, es separado por absorción y secado en el vacío a 40-50°. Constituye un polvo pardo oscuro que se disuelve fácil y claramente en el agua con un color pardo y que disocia rápidamente después de la adición de álcalis diluidos el insoluble pigmento azul-violeta de
15. partida.
20. partida.

EJEMPLO 12.

- 6 partes de ácido cloroacético-ácido sulfónico son mezcladas con 40 partes en volumen de piridina seca. A la papilla cristalina formada se adicionan 2,5 partes del azocolorante a base de 2-metoxi-5-cloro-1-amino-benzol diazotado y 1-(2'-oxi-3'-naftoilamino)-2-metoxibenzol, añadiendo seguidamente aún 10,75 partes de trietilamina. En esta mezcla reaccional son introducidas a 30-40°, 3,6 partes de fósgeno, después de lo cual se calienta bajo agitación a 90-95°. Después de 15-30 minutos de duración reaccional ha
25. tenido lugar la acilación y resultado claramente soluble en agua
- 30.

188468



- acidulada una prueba de la mezcla reaccional. La mezcla reaccional enfriada a temperatura ambiente, seguidamente es vertida bajo agitación en una mezcla de 150 partes de agua y 26 partes de ácido sulfúrico concentrado, añadiéndose 10 partes de cloruro sódico, y calentando el conjunto a 40-50°, en cuya operación se va sedimentando bien el producto reaccional segregado en forma resinosa.
5. Después de decantada el agua de piridina-trietilamina ácida es disuelto el residuo con 200 partes de agua y 5 partes en volumen de ácido acético al 10 % y otra vez precipitado con 40 partes de cloruro sódico. A continuación es secado el producto reaccional segregado de la solución salina acuosa, a 40-50°, en el vacío. Constituye un polvo rojo que se disuelve en el agua fácil y claramente, con un color encarnado, y que con álcalis diluidos vuelve a segregar en el acto el pigmento rojo de partida insoluble.
10. EJEMPLO 13.
- 6 partes de ácido cloroacético-ácido sulfónico son mezcladas con 40 partes en volumen de benzol seco, adicionándose 14,5 partes de trietilamina y añadiéndose luego todavía 6,5 partes de cloruro de ácido p-toluolsulfónico. Seguidamente se agrega a esta mezcla, bajo agitación, 3,5 partes del azocolorante a base de 2,5-dicloro-1-aminobenzol diazotado y 1-(2'-oxi-3'-naftoilamino)-2-metoxibenzol calentando seguidamente la mezcla reaccional a 70-75°. Después de una duración de reacción de 15-30 minutos ha quedado realizada la acilación completamente, habiéndose hecho claramente soluble en agua acidulada el pigmento de colorante. La mezcla reaccional, enfriada a temperatura ambiente, es incorporada seguidamente, bajo agitación, en una mezcla a base de 150 partes de agua, 2 partes de ácido sulfúrico concentrado, y 20 partes de cloruro sódico, neutralizándose la solución mediante 5 partes en volumen de solución de acetato sódico al 10 % y separándose luego el benzol, bajo presión
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



188468

- reducida, por destilación a 40-50°. Después de enfriada, se decanta la solución acuosa del producto de reacción segregado en forma resinosa, sedimentado en el fondo del recipiente, disolviéndolo en 150 partes de agua y 3 partes de ácido acético al 10 %,
5. volviendo a precipitarse con 30 partes de cloruro sódico. El producto reaccional segregado en forma sólida a aproximadamente 40-50° es separado por absorción y secado en el vacío, a 40-50°. Constituye un polvo rojo anaranjado, que se disuelve en agua fácil y claramente con un color anaranjado, y que después de la adición
10. de álcalis diluidos se va convirtiendo en el acto por saponificación en el pigmento de partida insoluble.

EJEMPLO 14.

- 6 partes de ácido cloroacético-ácido sulfónico son mezcladas con 40 partes en volumen de benzol seco, añadiendo 15 partes de
15. trietilamina y adicionando seguidamente 3,5 partes del azocolorante a base de 2,5-dicloro-1-aminobenzol diazotado y 1-(2'-oxi-3'-naftoilamino)-2-metoxibenzol. En esta mezcla reaccional son incorporadas, a 30-40°, 3,6 partes de ~~g~~ósgeno, después de lo cual se calienta bajo agitación a 70-75°. Después de $\frac{1}{2}$ a 1 hora
20. de duración reaccional ha tenido lugar la acilación, habiendo resultado hidrosoluble el colorante. La obtención del producto reaccional se efectúa tal como se describe en el Ejemplo 13.

EJEMPLO 15.

- Se mezclan 6 partes de ácido cloroacético-ácido sulfónico con
25. 40 partes en volumen de nitrobenzol, se añaden 14,5 partes de trietilamina, y luego se agregan aún 6,5 partes de cloruro de ácido p-toluolsulfónico. A esta mezcla se adicionan seguidamente 1,2 partes del azocolorante de 4-benzoilamino-2,5-dietoxi-1-aminobenzol diazotado y (2'-oxi-3'-naftoil-amino)-benzol, calentando seguidamente la mezcla reaccional bajo agitación a 60-70°.
- 30.



188468

La acilación tiene lugar rapidísimamente, habiendo el pigmento de colorante resultado soluble en agua al cabo de una breve duración reaccional. La mezcla reaccional enfriada a temperatura ambiente se incorpora, amasando, en una mezcla a base de 400 partes de agua y 10 partes de ácido acético glacial, se recoge el nitrobenzol con bencina, separando seguidamente la solución de colorante acuosa. De la solución acuosa es precipitado el producto reaccional con cloruro sódico en forma sólida, separado por filtración, disuelto otra vez más con 200 partes de agua y 3 partes en volumen de ácido acético al 10 %, y otra vez precipitado con cloruro sódico. Después del secado en el vacío, a 40-50°, representa un polvo pardo oscuro, que se disuelve fácil y claramente en el agua con un color pardo oscuro, siendo transformado con álcalis diluidos rápidamente por disociación en el pigmento de partida azul.

Con el mismo resultado puede llevarse a cabo la reacción, en lugar de nitrobenzol, asimismo en dioxano, toluol, o clorobenzol. La reacción puede efectuarse igualmente, en vez de cloruro de ácido p-toluolsulfónico, con fósgeno.

EJEMPLO 16.

0,5 partes de ácido cloroacético-ácido sulfónico que haya sido obtenido por tratamiento de ácido cloroacético-ácido sulfónico con cloruro de tionilo excesivo, y por separación mediante destilación del exceso de cloruro de tionilo, después de terminada la transformación, son mezcladas con 4 partes en volumen de benzol seco, adicionándose 1 parte de trietilamina y, seguidamente, añadiendo aún 0,2 partes del azocolorante a base de 1-aminonaftalina diazotada y (2'-oxi-3'-naftoilamino)-benzol. La mezcla reaccional obtenida es calentada seguidamente bajo agitación, a 75-80°, después de lo cual ha quedado terminada, al cabo de una duración



188468

de $\frac{1}{2}$ a 1 hora de la reacción, la acilación y una prueba del producto reaccional soluble en agua acidulada. En la saponificación con álcalis diluidos se vuelve a obtener inmediatamente el pigmento de partida.

5. EJEMPLO 17.

0,5 partes de ácido cloroacético-ácido sulfónico son mezcladas con 4 partes en volumen de N-metilmorfolina, agregando 0,6 partes de cloruro de ácido p-toluolsulfónico y añadiendo seguidamente todavía 0,10 partes del azocolorante a base de 1-aminonaftalina diazotada y (2'-oxi-3'-naftoilamino)-benzol. La mezcla reaccional obtenida es calentada luego, bajo agitación, a 80-90°, habiendo quedado terminada la acilación después de una duración reaccional de 1 a 2 horas y soluble una prueba del producto reaccional en agua acidulada.

10. Del mismo modo puede llevarse a término la acilación asimismo bajo adición de 1,25 partes de trietilamina, o en una mezcla de 4 partes en volumen de benzol y 1,5 partes de N-metilmorfolina.

EJEMPLO 18.

15 partes de ácido cloroacético-ácido sulfónico son mezcladas con 100 partes en volumen de piridina seca, adicionándose 7,6 partes del azocolorante a base de 4-cloro-2-metil-1-aminobenzol diazotado y 2',5'-dimetoxianilida de ácido 2-óxido de oxidifenileno-3-carboxílico, e incorporando seguidamente a 30-40°, 9 partes de fósgeno. Después de la recogida del fósgeno es calentada la mezcla reaccional a 75-80°, habiendo entrado el pigmento, al cabo de aproximadamente 10-20 minutos de duración reaccional, en disolución y quedado terminada la acilación. Una prueba de la mezcla reaccional ha quedado claramente soluble en agua. La mezcla reaccional, enfriada a temperatura ambiente, es vertida seguidamente bajo agitación en una mezcla a base de 375 partes de agua y 52,5 partes de ácido

20.

25.

30.

188468



- sulfúrico concentrado, adicionándose 25 partes de cloruro sódico y calentándose el conjunto a 40-50°, en cuya operación se va sedimentando bien el producto de reacción segregado en forma resinosa. Después de decantada el agua ácida de piridina es disuelto el residuo en 300 partes de agua y precipitado nuevamente mediante 30 partes de cloruro sódico. El producto reaccional segregado en forma sólida es separado por absorción y secado en el vacío, a 40-50°. Constituye un polvo pardo anaranjado, que se disuelve en el agua fácil y claramente con un color naranja parduzco, y volviendo a eliminar después de la adición de álcalis diluidos, inmediatamente, el pigmento insoluble pardo negruzco.
- 5.
- 10.

EJEMPLO 19.

- 6,6 partes de ácido bromoacético-ácido sulfónico, [obtenido según Backer, Rec. 44, 1058 (1925)] son mezcladas bajo agitación con 40 partes en volumen de piridina seca, obteniéndose bajo calentamiento una disolución casi completa. A esta mezcla reaccional se adicionan a más o menos 30-40°, 3 partes del azocolorante a base de 3-cloro-1-aminobenzol diazotado y 1-(2'-oxi-3'-naftoil-amino)-2-metoxibenzol y 6.5 partes de cloruro p-toluolsulfónico, calentándose seguidamente bajo agitación a 80-90°. El pigmento entra en breve tiempo en disolución, y después de 5-15 minutos de duración reaccional ha resultado claramente soluble en agua una prueba de la mezcla reaccional. La mezcla reaccional, enfriada a temperatura interior, es seguidamente vertida bajo agitación, en una mezcla de 150 partes de agua y 21 partes de ácido sulfúrico concentrado, adicionando 10 partes de cloruro sódico, calentando el conjunto a 40-50°, en cuya operación se va sedimentando bien el producto reaccional segregado en forma resinosa. Después de decantar el agua piridínica ácida, es disuelto el residuo en 100 partes de agua, otra vez precipitado con 20 partes de cloruro
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

188468



5. sódico, y después de la separación de la solución salina, secado en el vacío a 40-50°. El producto reaccional es un polvo pardo anaranjado, que se disuelve fácil y claramente en el agua con un color pardo anaranjado y que vuelve a dar después de la adición de álcalis diluidos el pigmento de partida insoluble.

EJEMPLO 20.

10. Se monta un baño tintóreo que consiste de 3 partes del producto de reacción de ácido cloroacético-ácido sulfónico y fósgeno con el azocolorante a base de 2,5-dicloro-1-aminobenzol diazotado y 1-(2'-oxi-3'-naftoilamino)-2-metoxi-benzol, 3000 partes de agua y 20 partes de ácido sulfúrico al 10 %. A 40° aproximadamente se introducen 100 partes de lana bien humectada, calentando paulatinamente a ebullición, y se tñe hirviendo durante aproximadamente 15 a 30 minutos. Durante este lapso de tiempo, el colorante se
15. va desarrollando prácticamente por completo sobre la lana. Seguidamente se termina la tintura, o adicionando al baño tintóreo 1-2 partes de acetato sódico cristalizado continuando alrededor de $\frac{1}{2}$ hora hirviendo, o bien pasando la tintura breve tiempo en una solución amoniacaal fría a un 1 a 2 %. La lana es luego aclarada y secada; ha quedado teñida en un rojo escarlata brillante.
20.

EJEMPLO 21.

Se prepara una pasta de estampar que consiste en

25. 80 partes del producto de reacción (obtenible según el Ejemplo 2) de ácido cloroacético-ácido sulfónico y fósgeno con el azocolorante a base de 2,5-dicloroanilina diazotada y 1-(2'-oxi-3'-naftoilamino)-2-metoxibenzol,
100 partes de ácido acético al 10 %,
220 partes de agua,
100 partes de tioglicol,
30. 500 partes de concentración de almidón-tragacante neutra.
1000 partes.



188468

Esta pasta de estampar es estampada en un tejido de algodón y secada. Seguidamente puede ser vaporizada durante 3-10 minutos en el vaporizador Mather-Platt; desarrollándose seguidamente la estampación mediante breves pasadas (de aproximadamente 1 minuto) por una solución amoniacal al 1-2 %. A continuación es tratado con malta y saponificado hirviendo. De este modo se obtiene una estampación bonita y brillante.

EJEMPLO 22.

Se prepara una pasta de estampar que consiste en

10. 40 partes del producto reaccional (obtenible con arreglo al Ejemplo 8) de ácido cloroacético-ácido sulfónico y cloruro de ácido p-toluolsulfónico con el azocolorante a base de 4-benzoil-amino-2,5-dietoxi-1-aminobenzol diazotado y (2'-oxi-3'-naftoilamino)-benzol,
15. 100 partes de ácido acético al 10 %,
260 partes de agua,
100 partes de tioglicol,
500 partes de concentración de almidón-tragacanto neutra.
1000 partes

20. Esta pasta de estampar es estampada sobre un tejido de algodón y secada. Ventajosamente se evapora seguidamente aún durante 3-10 minutos en el Mather-Platt. La estampación se revela a continuación mediante breves pasadas (de aproximadamente 1 minuto) a través de una solución amoniacal al 1 a 2 %. Seguidamente es tratado con malta y saponificado hirviendo. Así se obtiene una hermosa e intensa estampación azul.
- 25.

EJEMPLO 23.

Se prepara una pasta de estampar que consiste en

30. 80 partes del producto reaccional (obtenible conforme al Ejemplo 12) de ácido cloroacético-ácido sulfónico y fósgeno con



88468

80

el azocolorante a base de 2-metoxi-5-cloro-1-aminobenzol diazotado y 1-(2'-oxi-3'-naftoilamino)-2-metoxibenzol,

100 partes de ácido acético al 10 %,

220 partes de agua,

5. 100 partes de tiodiglicol,

500 partes de concentración de almidón-tragacanto neutra.

1000 partes

Esta pasta de estampar es estampada sobre un tejido de algodón y secada. Seguidamente se vaporiza aún ventajosamente durante 3-10 minutos en el Mather-Platt. A continuación se revela la estampación mediante breve pasada (aproximadamente 1 minuto) a través de una solución amoniaca al 1 a 2 %. Luego se trata con malta y se saponifica hirviendo. De este modo es obtenida una estampación encarnada hermosa e intensa.

15. EJEMPLO 24.

Se prepara una pasta de estampar que consiste en

80 partes del producto de reacción (obtenible con arreglo al Ejemplo 13) de ácido cloroacético-ácido sulfónico y cloruro de ácido p-toluolsulfónico, con el azocolorante a base de 2,5-dicloro-1-aminobenzol diazotado y 1-(2'-oxi-3'-naftoilamino)-2-metoxi-benzol,

20.

100 partes de ácido acético al 10 %,

220 partes de agua,

100 partes de tiodiglicol,

25. 500 partes de concentración de almidón-tragacanto neutra.

1000 partes.

Esta pasta de estampar es estampada sobre un tejido de algodón y secada. Luego se vaporiza con ventaja aún durante 3-10 minutos en el Mather-Platt. Seguidamente se revela la estampación por colgadura en un local conteniendo gas amoniaca durante unos cuantos minutos. Seguidamente se trata con malta saponificando hirviendo. De esta

30.



188468

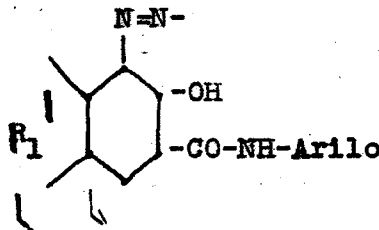
manera se obtiene una estampación escarlata intensa y brillante.

Queda sobreentendido que la protección que se recaba para la invención, no queda limitada a los ejemplos de ejecución práctica indicados en la descripción, pues la protección se extiende a todas aquellas formas equivalentes de ejecución basadas en la solución lograda por el invento.

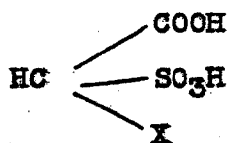
NOTA

Hecha la descripción del presente invento, se hace constar que esta solicitud se acoge a los derechos de prioridad de la patente Nº 35246, depositada en SUIZA en fecha 2 de Junio de 1948, y se declaran como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:

1ª.- Procedimiento para la preparación de nuevos derivados de azocolorantes, caracterizado por el hecho de hacer reaccionar con un mol de un azocolorante que esté libre de grupos disolventes y que contenga la agrupación atómica



en la cual R₁ significa un radical anular, condensado con el anillo bencénico en los sitios marcados por comillas de valencia, por lo menos dos moles de un halogenuro de un ácido de la fórmula general





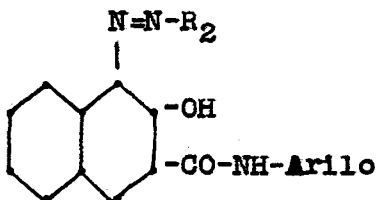
188468

en la cual X significa un átomo de cloro, o de bromo.

5. 2a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, caracterizado por el hecho de emplear halogenuros de ácido que son obtenidos si se trata un ácido bromo-, ó -cloroacético-ácido sulfónico en presencia de una base terciaria con un cloruro de ácido sulfónico aromático o, de preferencia, con fósgeno.

3a.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1a y 2a, caracterizado por el hecho de emplear azocolorantes de la fórmula general

10.



15.

en la cual R₂ significa el radical de un diazocomponente adecuado para la preparación de colorantes de hielo.

4a.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 2a a 3a, caracterizado por el hecho de que se emplea como base terciaria la piridina.

20.

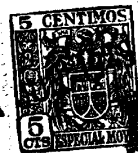
5a.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 2a a 4a, caracterizado por el hecho de que se utiliza como base terciaria en combinación con piridina la trimetilamina o, de preferencia, la trietilamina.

25.

6a.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 2a a 3a, caracterizado por el hecho de que se emplea como base terciaria la trimetilamina o, de preferencia, la trietilamina, y que se trabaja en presencia de un disolvente orgánico, inerte.

30.

7a.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1a a 6a, caracterizado por el hecho de utilizar un halogenuro del ácido cloroacético-ácido sulfónico.



88468

8a.- Procedimiento para la preparación de nuevos derivados de azocolorantes.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de veintinueve hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

5.

Madrid, a 12 de Junio de 1949.

CIBA Sociéte Anonyme.

p.a. JAIME ISERN

D. P.