



25 3384

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

por "PROCEDIMIENTO PARA EL TENIDO DE PRODUCTOS ORGANICOS CON
COLORANTES DE PIGMENTOS", a favor de la firma suiza CIBA SO-
CIEDE ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

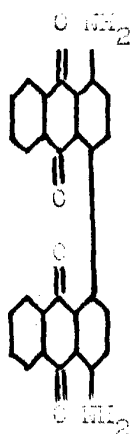
- Los colorantes de pigmentos orgánicos que puedan ser utilizados para el tñido de productos orgánicos, como por ejemplo lacas, masas plásticas, como por ejemplo cloruro de polivinilo, tintes de impranta o sedes artificiales, han de satisfacer las exigencias más diversas. Las más importantes de ellas son: amplia insolubilidad en los disolventes orgánicos, elevada solidez a la luz incluso en las coloraciones débiles, buena solidez a la alvección, así como resistencia a las temperaturas.
10. son cuando han sido encontrados pigmentos en el terreno

25 3384



de los colorantes azules y verdes en los ftalocianinas, o bien ftalocianinas coloradas, y en los indantrones, los cuales satisficcan todas estas exigencias ampliamente, en los otros tonos de color, particularmente en el orden de los colorantes de tinte, hasta el presente no ha habido pigmentos que satisficcan todas las condiciones indicadas.

Ahora bien, se ha encontrado que el 4,4'-diamino-1,1'-diantraqinocilo de fórmula



satisface en alto grado las condiciones mencionadas el principio y que se presta eminentemente para la tintura de productos orgánicos.

Las tinturas producidas con los colorantes mencionados en productos orgánicos, como por ejemplo lacas, masas plásticas, particularmente cloruro de polivinilo, tintos de imprenta o fibras artificiales, como seda artificial de viscosa o seda al acetato, se distinguen por alta solidez a la luz, incluso en coloraciones débiles, y por excelente solidez a la migración.

En el caso de que los pigmentos a utilizar según el presente procedimiento no estén presentes desde el principio en forma finamente distribuída y/o en la modificación apropiada

25 2884



- de particularmente para su empleo, es indicado someterlos antes de la aplicación a un acondicionamiento, por ejemplo mediante redisolución del colorante en ácido sulfúrico concentrado, o mediante molienda en forma seca o semosecúmeda, convenientemente en presencia de un disolvente orgánico hidrosoluble o insoluble en el agua, o bien por amasamiento o trituración del pigmento bruto en presencia de materias auxiliares sólidas, por ejemplo sales aptas para ser eliminadas mediante lavado. También por calentamiento del pigmento bruto en agua a temperaturas superiores a 100° y bajo presión se logra un acondicionamiento. También la combinación de varios métodos, por ejemplo el hinchado del pigmento bruto en ácido sulfúrico y subsiguiente tratamiento con disolventes orgánicos, puede conducir a resultados buenos. En muchos casos se muestra como ventajoso con la finalidad de transformarlo en una forma finamente distribuida, moler el pigmento bruto con el sustrato o con un componente del mismo. La transformación de los pigmentos del medio acuoso en un sustrato orgánico, también puede llevarse a cabo con arreglo al llamado proceso "Flush".

- El pigmento puede ser utilizado, ya sea como matizador, o sea como pigmento puro, o como preparación de pigmentos, en el cual el pigmento está presente en la deseada distribución uniforme y fina incorporado en una materia de carga. Como materias de carga entran en cuenta los más variados compuestos orgánicos e inorgánicos, por ejemplo hidróxido de aluminio, resinas naturales o sintéticas, como por ejemplo ácido dihidroxiácético y sus sales o ésteres, poliamidas, o aminoplastos, plastificantes, por ejemplo ftalato de dioctilo.



25 3384

5. El 1,4'-diaminodiantraquinonilo puede utilizarse asi mismo en forma de preparaciones de pigmentos en las que el pigmento está presente en fina distribución, convenientemente con un diámetro de partículas medio que no excede de 5 micras. Las preparaciones pueden contener todavía las adiciones usuales, por ejemplo dispersantes o aglutinantes.

10. Los procedimientos conocidos para la preparación de diamino-1,1'-diantraquinonilos, por ejemplo mediante nitración de diaantraquinonilos y reducción de los dinitrocompuestos obtenidos, suministran rendimientos malos. Se ha encontrado un procedimiento nuevo que suministra rendimientos esencialmente más buenos y que se caracteriza porque se calienta 2 moles de una 1-scilamino-antraquinona que presenta en una posición alfa ulterior un átomo de halógeno, por ejemplo un átomo de bromo o particularmente un átomo de cromo, con cobre, 15. y porque en el disclenamio-1,1'-diantraquinonilo obtenido son disociados los grupos scilo.

20. Como materias de partida son utilizadas por ejemplo aquellas scilaminohalógenocentraquinonas, cuyo radical scilo se deriva de ácidos carboxílicos alifáticos, por ejemplo del ácido acético, pero preferentemente areilaminohalógenocentraquinonas, por ejemplo ftalimido- y particularmente benzoilamino-halógenocentraquinonas. Como ejemplos se indican: 1-cloro-4-ftalimidocentraquinona, 1-cloro-4-benzoilaminocentraquinona, 1-cloro-4-acetilaminocentraquinona, 1-cloro-5-benzoilaminocentraquinona, 1-cloro-2-benzoilaminocentraquinona, 1,5,7-tricloro-4-benzoilaminocentraquinona. 25.

30. La condensación tiene lugar, convenientemente, en un disolvente orgánico indiferente de elevado punto de ebullición, por ejemplo triclorobenceno, nitrobenceno, naftalina y,



particularmente dimetilformamida, a temperatura suavizada, preferentemente entre 150 a 250°.

5. El cobre se utiliza convenientemente en forma de polvo, es decir por 2 moles de scilamino-halógenoentrequinona es necesario por lo menos un átomo de cobre. No obstante se utiliza, ventajosamente, un exceso, por ejemplo por lo menos 3 átomos por 1 mol de la scilamino-halógenoentrequinona.

10. Los discilamino-diantraquinonilos obtenidos se precipitan a consecuencia de su difícil solubilidad de la mezcla reaccional, pudiendo ser aislados mediante filtración. Se muestra como conveniente, eliminar cobre y halogenuros de cobre presentes en el producto bruto. Esto tiene lugar, ventajosamente, por calentamiento del producto bruto en una solución acuosa de clorato sódico en presencia de ácido clorhídrico. Las discilaminoentrequinonas así obtenidas representan un parte colorantes de tinte amarillos que tñen las fibras celulósicas en tonos amarillos.

15. La disociación del grupo scilo puede ser ácida o alcalina. En el caso de los dibenzodiantraquinonilos se muestra como conveniente un tratamiento con ácido sulfúrico concentrado en caliente, preferentemente a temperaturas de entre 80 a 150°. Los distelimidodiantraquinonilos son desecicados, ventajosamente, mediante calentamiento con hidrato de hidroxina, por ejemplo en piridina. Los diaminodiantraquinonilos obtenibles según el procedimiento, por regla general, no tienen carácter de colorantes de tinte. En cambio constituyen valiosos pigmentos, o productos intermedios de colorante.

20. En los ejemplos siguientes, en tanto que no se indique otra cosa, las partes significan partes en peso, los por-



3854

centos partes por ciento en peso, y las temperaturas están indicadas en grados Celsius.

EJEMPLO 1.

5. 5 partes del 4,4'-diamino-1,1'-diantraquinonilo son mezcladas con 95 partes de ftalato de dietilo y molidas en un molino de bolas durante tanto tiempo hasta que las partículas de colorante estén menores que 5 micras.

10. 0,8 partes de este paste de ftalato de dietilo son mezcladas con 17 partes de cloruro de polivinilo, 7 partes de ftalato de dietilo, 0,1 parte de estearato de sodio, y 1 parte de dióxido de titanio, siendo seguidamente laminadas durante 3 minutos en el molino de dos cilindros a 140°.

Se obtiene una tintura roja brillante de muy buena solidez a la luz y migración.

15. (Esro la verificación de la migración se cubre la hoja teñida con una hoja blanca, calentando ambas hojas a una presión de 1,000 g por cm² durante 24 horas a 80°).

EJEMPLO 2.

20. En un molino de barras son molidas durante 16 horas 40 partes de una leca de nitrocelulosa, 2,375 partes de dióxido de titanio y 0,125 partes del 4,4'-diamino-1,1'-diantraquinonilo. La leca obtenida es embednada sobre una hoja de aluminio en capa delgada. Se obtiene una pintura de leca roja de muy buena solidez.

25. EJEMPLO 3.

30. En una amasadora es tratado bajo enfriamiento una mezcla a base de 25 partes del 4,4'-diamino-1,1'-diantraquinonilo, 25 partes de celulosa de acetilo (34,5% de ácido acético fijado), 100 partes de cloruro sódico y 50 partes de alcohol dicetónico hasta alcanzar el grado deseado de finu-



153384

ra del pigmento. Entonces son adicionadas 25 partes de agua y se amasa durante cierto tiempo hasta que se haya originado una masa de grano fino. Esta es llevada a un filtro de aspiración eliminando completamente por lavado con agua el cloruro sódico y el alcohol dietilónico. Se seca en la estufa al vacío a 35° y se tritura en un molino de martillos.

10. A una masa de hilatura de seda al acetato consistente en 100 partes de celulosa de acetilo y 776 partes de acetone son adicionadas 1,34 partes de la preparación de pigmento obtenida. Se agita durante 3 horas, lo cual basta para una completa distribución del colorante. El hilo obtenido del modo usual de esta masa según el procedimiento de secado, presenta una coloración roja que tiene muy buena solidez.

RECIPIENTE 4.

15. 0,25 partes del 4,4'-diamino-1,1'-diantraquinonilo son trituradas con 40 partes de una laca al fuego de melamina alquídica que contiene un 50% de materia sólida y 4,75 partes de dióxido de titanio durante 24 horas en un molino de barras. La laca obtenida es amasada sobre una hoja de aluminio en capa delgada y aplicada al fuego durante una hora a 120°. Se obtiene una pintura de laca roja con eminente solidez a la luz.

RECIPIENTE 5.

25. 4,8 partes del 4,4'-diamino-1,1'-diantraquinonilo son trituradas durante cierto tiempo con 4,8 partes de la sal sódica del ácido 1,1'-dianftilacten-2,2'-disulfónico y 22,1 partes de agua en un molino de bolas, hasta que todas las partículas de colorante estén más menudas que 1 micra. La suspensión de pigmento, así obtenida, presenta un contenido en pigmentos de un aproximadamente 15%.

Si se añade esta suspensión acuosa a una masa de hi-

25 3384



Letura de viscosa, entonces se obtiene según el proceso de hilatura usual un hilo celulósico teñido de rojo de muy buenas solidades.

EJEMPLO 6.

5. Se monta un baño tintóreo que contiene por 1000 partes de agua

- 15 " " un látex de polimerizado mixto a base de 35,3 partes de acrilato de isobutilo, 9,6 partes de acrilonitrilo y 4,6 partes de ácido acrílico,
- 15 " " una emulsión al 70% de un éter alílico de metilolmelamina emulsionado con aceite para rojo turco, modificado con ácido gresoso de soja,
- 50 " " un éter acrílico hidrosoluble de un producto de condensación de urea-formaldehído que contiene por mol de urea más que dos moles de formaldehído, incorporado mediante condensación,
- 5 " " la suspensión de pigmentos obtenida según el ejemplo 5, párrafo 1, y
- 20 " " ácido fórmico al 10%.

A temperatura ambiente es introducido tejido de algodón seco, en el baño tintóreo anterior, exprimido en el fuller con una absorción de líquido de un 65 a 90%, secado normalmente, eventualmente bajo tensión (mordedillas o marco de agujas), y finalmente endurecido durante 9 minutos a 145 - 150°.

Se obtiene una tintura roja que se distingue por excelentes propiedades de solidez, particularmente solidez a la luz.

15.

EJEMPLO 7.

- 24 partes de 2,2'-dicloro-1,1'-dientroquinonilo son masticadas en una máquina masticadora con
- 10 " " un producto de condensación a base de 1 mol de 2,6-di-butilo-terciario-p-cresol y 15 moles de óxido de etileno, adicionando



50 partes de agua, y homogeneizando la pasta de colorante en un molino de cilindros.

Se añade una emulsión resinosa de laca, consistente en

7 " " agua y

10 " " una preparación obtenida según las indicaciones facilitadas más adelante, bajo cuidadosa agitación.

Se obtiene

100 " " una pasta de colorante viscosa que presente una buena distribución y que se prste de un modo excelente en combinación con aglutinantes acuosos para la estampación textil.

La preparación antes reseñada puede ser obtenida de la manera siguiente:

5. 300 partes de una solución al aproximadamente 70% de un condensado de formaldehído y melamina modificado mediante butanol, en butanol, son emulsionadas en una solución acuosa que contiene 520,4 partes de agua, 30 partes de caseína ácida, purificada, cuanta de lactalbúmina, 64 partes de urea, 16 partes de tiourea y 9,6 partes de bórex. Se añade a la emulsión moderadamente viscosa, finamente dispersada, aún 10 partes de una solución emulsional acuosa al aproximadamente 25%, con la finalidad de transformar el 0,82% de formaldehído libre contenido en la solución resinosa que se pasan durante el emulsionamiento en la fase acuosa, en hexametilentetramina. La emulsión después de diluida con ulteriores 377 partes de agua, se remota en un equipo de aparatos basado en el principio de circulación, a presión disminuida, o la destilación, siendo eliminadas por destilación unas 500 partes de agua y aproximadamente 170 partes de butanol. Se obtiene más o menos 1510 partes de un preparado pastoso, estable, que
10. después de dilución con partes iguales de agua presenta un pH de 7,7. 1000 partes de la emulsión no diluida con, después



9 11 12 13 14

del mezclado con 100 partes de una solución de sulfocianato amónico secoso al 50%, un preparado de aglutinante excelentemente endurecible a temperatura más elevada.

5. Por la destilación el contenido en disolvente de la fase resinoso es disminuido unos 50% e aproximadamente 10%, mientras que simultáneamente el contenido seco total de la emulsión se aumenta de unos 45% e aproximadamente 55%.

ejemplo 3.

10. Para la preparación de un laminado son preparadas las siguientes capas individuales:

a) Papel fuerte a base de celulosa al sulfato no blanqueado (el llamado papel kraft) es impregnado con una solución resinosa secosa de fenol y formaldehído, exprimido y secado.

15. b) Papel a base de celulosa pura, químicamente blanqueado con sulfuro de cinc o dióxido de titanio como materias de carga, es impregnado con una solución secosa al 50% de dimetilolmelamina, exprimido y secado a 100°.

20. c) 400 partes de un papel de decoración a base de celulosa blanqueado con sulfuro de cinc o dióxido de titanio como materia de carga son desmenuzadas en el molino holandés con 10000 partes de agua. A la masa papolera así obtenida se adiciona 50 partes de la suspensión de pigmentos obtenida según el ejemplo 5. La fijación del pigmento tiene lugar por adición de 16 partes de sulfato de aluminio. El papel de decoración tejido es impregnado en una solución secosa al 50% de dimetilolmelamina, exprimido y secado a 100°.

25. d) Según la calidad de laminado el papel de decoración es protegido con un papel de seda a base de celulosa especial blanqueado que pesa 40 g por m². El papel de seda es impregnado igualmente con una solución secosa al 50% de dimetilol-

30.

25 2884



seca, exprimido y secado a 100°.

Proceso de tinte igual del material así preparado, por ejemplo de 2,75 m x 1,25 m, son colocados una encima del otro, es decir, primero tres a cinco copas del papel a), una copa (del papel b), una copa del papel c) y, eventualmente, una copa (del papel d), y el conjunto es comprimido entre placas crecidas altamente brillantes durante 12 minutos a 140 - 150° y una presión de 100 kg/cm². Seguidamente es enfriado a 30° y el cuerpo estratificado es retirado de la prensa. Este compuesto es una cara tinte roja, que presente una solidez grande a la luz.

EJEMPLO 9.

99 partes de poliamida a base de hexametilendiamina y ácido adípico son empanadas en seco en forma de recortes con una parte de 4,4'-diamino-1,1'-dientraquinonilo finísimamente dispersado. Los recortes empanados son hilados del modo usual, por ejemplo en el procedimiento de hilatura de rejilla a 240°. Se obtiene un hilo de poliamida teñido de rojo con buenas propiedades de solidez.

EJEMPLO 10.

100 partes de 1-ftalimido-4-cloroantraquinona, 60 partes de polvo de cobre y 1 parte de cloruro de cobre(I), son agitadas durante 24 horas a 210° con 700 partes de triclorobenceno. El 4,4'-difalimido-1,1'-dientraquinonilo precipitado en forma de grandes agujas amarillas es separado por aspiración y el residuo es lavado con alcohol y secado. Para eliminar el cobre y las sales de cobre, el producto residual es mezclado en 2000 partes de ácido clorhídrico al 10% y calentado bajo agitación hasta a 80°. A esta suspensión se deja gotear dentro de 30 minutos 500 partes de una solución de clorato sódico al 20%. A 30 - 90° se hace agitar durante dos

25 3384



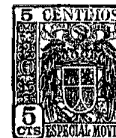
horas ulteriores. Al cabo de este tiempo quedan disueltos el cobre en exceso y las sales de cobre y el 4,4'-diftalimido-1,1'-dientroquinonilo puede ser separado por filtración, lavado a neutralidad y secado.

5. 70 partes del 4,4'-diftalimido-1,1'-dientroquinonilo así obtenido son suspendidas en 1000 partes de piridina y calentadas bajo agitación hasta a 120°. A esta temperatura se introduce a gotas dentro de 15 minutos 60 partes de hidrato de hidrazina y a 120° se hace agitar ulteriormente durante una hora. El diaminocompuesto de un rojo brillante entonces es aspirado en caliente, hervido con 500 partes de lejía de sosa E-n durante 10 minutos, aspirado, lavado a neutralidad, y secado. El 4,4'-diamino-1,1'-dientroquinonilo constituye un pigmento de un rojo brillante que resulta insoluble en la mayoría de los disolventes orgánicos. Mediante reprecipitación de ácido sulfúrico la intensidad luminica del producto pueda ser aumentada aún algo.
10. 15.

RECIPILO 11.

- 60 partes de 1-cloro-4-benzoilaminosntraquinona, 28 partes de polvo de cobre, y 500 partes en volumen de dimetilformamida son agitados durante 15 horas a 150 - 155° (temperatura de ebullición). A 70° el residuo es aspirado, lavado con unos 100 partes en volumen de dimetilformamida, luego con agua. El material de filtración por aspiración es suspendido en 1500 partes en volumen de ácido clorhídrico al 10% y calentado a 70 - 80°. Bajo agitación se adiciona 350 partes en volumen de una solución de cloruro sódico al 20% y a 80° se hace agitar durante 1 1/2 horas. El cobre en exceso entonces ha quedado disuelto. Se filtra por aspiración, se lava con agua a neutralidad y se seca. Rendimiento: 49 partes = 91% del teórico.
10. 15.

25 3384

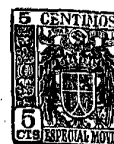


5. 45 partes de 4,4'-dibenzoil-1,1'-diantraquinonilo son disueltas en 450 partes de ácido sulfúrico al 95%. Esta solución es calentada a 110° y a esta temperatura se hace agitar durante una hora. Entonces se diluye con agua hasta que la concentración de ácido es del 50% (la temperatura podrá subir hasta 130°) y se aspira el 4,4'-diamino-diantraquinonilo. Se lava primero con agua, seguidamente con una solución amoniacal, y otra vez a neutralidad con agua. El 4,4'-diamino-diantraquinonilo bruto se secado, finamente pulverizado y tratado con 400 partes en volumen de nitrobenenceno durante una hora a 170 - 180°. Se aspira en ebullición se lava con un poco de nitrobenenceno, entonces con alcohol, y se seca. Rendimiento: 23,5 partes = 76% del teórico.

15. Si en el presente ejemplo se utiliza como materia de partida la 1-cloro-5-benzoilaminoantraquinona, entonces se obtiene en buen rendimiento el 3,3'-diamino-1,1'-diantraquinonilo que según los procedimientos conocidos es obtenido solamente en rendimiento muy malo.

20. Si se utiliza como materia de partida la 1-cloro-3-benzoilaminoantraquinona, entonces se obtiene en primera fase el 3,3'-dibenzoilamino-1,1'-diantraquinonilo que tiene las fibras celulósicas de la tina en tonos amarillos. Después de la disociación de los grupos benzoilo según las indicaciones del ejemplo, se obtiene el 3,3'-diamino-1,1'-diantraquinonilo que no es obtenible con arreglo a los procedimientos conocidos y que de modo consiguiente aún no ha sido descrito en ninguna parte en la literatura. Constituye un compuesto de un rojo que tira a amarillo.

25. De modo parecido también puede ser obtenido el 3,3'-diamino-1,1'-diantraquinonilo que representa un compuesto



25 3384

mejorado por fusco.

EJEMPLO 12.

5. 59,9 partes de 1-cloro-4-acetilaminoanttraquinona, 24 partes de polvo de cobre y 570 partes de dimetilformamida son mantenidas bajo agitación durante 15 horas a temperatura de ebullición. Una vez descendida la temperatura a 50° es separado el precipitado por filtración, lavado con dimetilformamida y agua y suspendido en 1900 partes de ácido clorhídrico al 10%. A esta suspensión se añade a gotas a 70 - 80° en el transcurso de una hora 435 partes de solución de clorato sódico al 20%, se sigue agitendo a la misma temperatura durante media hora ulterior y se separa los cristales amarillos por filtración. El 4,4'-diacetilamino-1,1'-dianttraquinonilo lavado y seco es obtenido en una cantidad de 38 partes.

10. La solución de 52,9 partes de 4,4'-diacetilamino-1,1'-dianttraquinonilo en 528 partes de ácido sulfúrico al 96% es agitada a 100° durante una hora y mezclada seguidamente despacio con 115 partes de agua. El producto rojo precipitado es filtrado, lavado con agua y seco. Para la purificación el producto bruto es agitado con 535 partes de nitrobenceno durante una hora a 170 - 180°. Después de la separación por filtración y lavado con nitrobenceno son obtenidos 74,5 partes de 4,4'-diamino-1,1'-dianttraquinonilo.

25. La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

30.



25 3384

N O T A

Descrito el objeto de la invención se declara nuevas las siguientes reivindicaciones con prioridades suizas núms. 66 166 del 14 de Noviembre de 1958 y 78 552 del 23 de Septiembre de 1959 existiendo en ambas unidad de invención:

5. 1. Procedimiento para el teñido de productos orgánicos con colorantes de pigmentos, caracterizado por el hecho de someter las lacas, masas plásticas, masas hilables, ésteres celulósicos, viscosa u otros similares a la acción de un pigmento, concretamente el 4,4'-diamino-1,1'-diantraquinonilo en forma finamente dispersada.
10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que dicho 4,4'-diamino-1,1'-diantraquinonilo está producido por la puesta en obra de 2 mol de un 1-acilamino-4-antraquinona calentado con cobre y que se fracciona en el 4,4'-diacilamino-1,1'-diantraquinonilo los grupos acílicos.
15. 3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que se parte de 1-benzoilamino-4-clorantraquinona.
20. 4. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que se parte de 1-acetilamino-4-clorantraquinona.
25. 5. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que se parte de 1-ftalimido-4-clorantraquinona.
6. Procedimiento según las reivindicaciones 2 a 5,

1984



caracterizado porque se utiliza cobre en forma de polvo.

7. Procedimiento según las reivindicaciones 2 a 6, caracterizado porque se lleva a cabo la reacción en un disolvente orgánico indiferente en caliente.
5. 9. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque se lleva a cabo la condensación en dimetilformamida.
9. Procedimiento según las reivindicaciones 2 a 4, caracterizado porque se disocian los grupos acilo con ácido sulfúrico concentrado en caliente.
10. 10. Procedimiento según las reivindicaciones 2 y 5, caracterizado porque se disocian los grupos ftaloílo con hidrazina.
11. Procedimiento para el teñido de productos orgánicos con colorantes de pigmentos.
- 15.

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

Madrid, a 13 de Noviembre de 1959.

CIBA SOCIETE ANONYME.

p. e.

tr:jpt
R/rm.