

CASE 1519<sup>+</sup>



**276700**

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES REACTIVOS"  
a favor de la firma suiza J.R. GEIGY A.G., domiciliada en  
BASILEA (Suiza).

MEMORIA DESCRIPTIVA

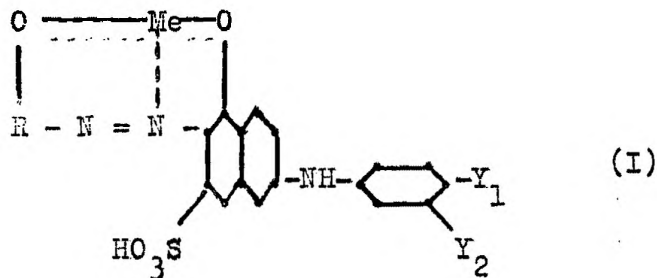
Este invento se refiere a colorantes azoicos reactivos metalizados, al procedimiento para su preparación, a su empleo para producir tinturas sólidas y al material teñido sólidamente por medio de ellos.

5. Se ha descubierto que con colorantes reactivos de la fórmula general



276700

5.



10. se puedan producir sobre fibras, en particular sobre las de celulosa natural y regenerada, tinturas muy sólidas a la humedad y a la luz, si se someten los colorantes sobre las fibras a condiciones que ocasionen el establecimiento de un enlace químico entre el colorante y las fibras.

15. En la fórmula anterior significan:

20. R un radical de la serie bencénica o naftalínica que contiene el grupo -O-Me en posición orto respecto al enlace azoico y que puede contener otros substituyentes usuales en los colorantes azoicos, en particular 1 a 3, a lo sumo, grupos de ácido sulfónico,

25. de Y<sub>1</sub> e Y<sub>2</sub> una Y representa hidrógeno, un grupo de ácido sulfónico o un grupo de ácido carboxílico y la otra Y representa un grupo amino substituído que lleva el radical de un compuesto aromático 1,3-diazínico, el cual contiene además 2 átomos de halógeno por lo menos, y

30. Me un metal pesado de los números atómicos 24 a 29, que además puede estar coordinado con otros formadores de complejo.



278700

En concepto de sustituyentes halógenos del anillo 1,3-diazínico entran en primer término en consideración el cloro y el bromo.

- El radical designado con R del componente diazoico pertenece de preferencia a la serie bencénica. Contiene el grupo -O-Me en posición orto respecto al enlace azoico y de preferencia uno a dos grupos de ácido sulfónico acuosolubilizantes. Pero el radical R puede contener además otros sustituyentes usuales en los componentes azoicos, como por ejemplo halógeno, grupos alquilo, alcoxi, alquilamino, acilamino, nitro, alquil-sulfo, sulfamido o carboxílicos. Ejemplos de tales compuestos bencénicos que forman el radical R después de efectuada la copulación y la metalización son:
5. - el ácido 2-amino-1-hidroxibencen-4-sulfónico,
  10. - el ácido 2-amino-4- o -6-cloro-1-hidroxibencen-6- o -4-sulfónico,
  15. - el ácido 2-amino-4- o -6-nitro-1-hidroxibencen-6- o -4-sulfónico,
  20. - la 2-amino-1-hidroxibencen-4-metilsulfona,
  - la 2-amino-1-hidroxibencen-4-sulfamida,
  - la 2-amino-1-hidroxibencen-4-sulfo-dimetilamida,
  - el ácido 2-amino-4- o -6-acetilamino-1-hidroxibencen-6- o -4-sulfónico,
  25. - el ácido 2-amino-6-carboxi-1-hidroxibencen-4-sulfónico
  - y el ácido 2-amino-1-hidroxibencen-4,6-disulfónico.

- Pero también entran en consideración los ácidos bencensulfónicos carentes de grupos hidroxilo que, en las condiciones de la metalización, en particular en el procedimiento
- 30.



275700

de copulación en presencia de agentes oxidantes, constituyen con facilidad oxígeno bivalente en posición orto respecto al enlace azoico, como por ejemplo:

- 5.
- el ácido 2-, 3- o 4-aminobencen-1-sulfónico,
  - el ácido 4-cloro-2-aminobencen-1-sulfónico,
  - el ácido 5-nitro-2-aminobencen-1-sulfónico
  - o el ácido 1-aminobencen-2,4- o 2,5-disulfónico.

- 10.
- En la serie naftalínica, el radical R posee, además de uno a tres grupos de ácido sulfónico, el grupo -O-Me en posición orto respecto al enlace azoico, pero eventualmente también otros substituyentes más, como por ejemplo halógeno o grupos nitro. Ejemplos de ácidos naftalinsulfónicos provistos de grupos hidroxilo y que terminada la formación del colorante forman el radical R son:
- 15.

- el ácido 1-diazo-2-hidroxinaftalin-4-, -5-, -6-, -7- o -8-sulfónico,

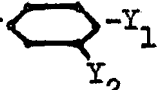
- 20.
- el ácido 6-bromo- o -cloro-1-diazo-2-hidroxinaftalin-4-sulfónico,
  - el ácido 6-nitro-1-diazo-2-hidroxinaftalin-4-sulfónico
  - y el ácido 1-diazo-2-hidroxinaftalin-4,6-disulfónico.

- 25.
- Acidos aminonaftalinsulfónicos que en el curso de la metalización, y en particular de la cuprificación, en presencia de un agente oxidante constituyen fácilmente oxígeno bivalente en posición orto respecto al enlace azoico son, por ejemplo:
- 30.



276700

- el ácido 1-aminonaftalin-4-sulfónico,
- el ácido 1-aminonaftalin-6-sulfónico,
- el ácido 2-aminonaftalin-6-sulfónico,
- el ácido 2-aminonaftalin-1,5-bisulfónico,
- 5. - el ácido 2-aminonaftalin-4,8-disulfónico,
- el ácido 2-aminonaftalin-5,7-disulfónico,
- el ácido 2-aminonaftalin-6,8-disulfónico,
- el ácido 2-amino-6-nitronaftalin-4,8-disulfónico,
- el ácido 2-aminonaftalin-4,6,8-trisulfónico,
- 10. - o el ácido 2-aminonaftalin-1,5,7-trisulfónico,

En el grupo  $\text{-NH-}$    $\text{-Y}_1$   $\text{-Y}_2$  significan:

- 15. de  $\text{Y}_1$  e  $\text{Y}_2$  una Y, en primer lugar hidrógeno o un grupo de ácido sulfónico y en segundo lugar un grupo de ácido carboxílico, mientras la otra Y significa un grupo amino que lleva el radical de un compuesto aromático 1,3-diazínico, el cual
- 20. contiene todavía dos átomos de halógeno por lo menos.

- El grupo amino substituído por el radical diazinilo
- 25. se halla de preferencia en posición para respecto al grupo amino secundario, pues los colorantes derivados de él se distinguen por un buen poder de fijación a las fibras de celulosa.



276700

Los radicales 1,3-diazínicos halogenados y ligados en  $Y_1$  o  $Y_2$  al grupo amino se derivan de compuestos aromáticos 1,3-diazínicos que contienen por lo menos tres átomos de halógeno.

Como tales entran en consideración las 2,4-dicloro- o 2,4-dibromo-pirimidinas que en las posiciones restantes contienen por lo menos otro átomo de halógeno y pueden contener además grupos nitro, ciano, acilo y alquilo. Polihalogen-1,3-diacinas preferidas son la 2,4,6-tricloropirimidina y en particular la 2,4,5,6-tetracloropirimidina.

- 5.
10. Con Me se designan metales pesados formadores de complejo de los números de orden 24 a 29, en particular el bromo, el cobalto y el cobre, entre los que el último nombrado, a causa de la pureza de matices que con él se logra, ocupa lugar preferente. Los metales hexavalentes coordinativos cromo y
15. cobalto entran en consideración para los colorantes de este invento que contienen todavía, coordinados al metal, otros formadores de complejo coloreados o no coloreados, por ejemplo un segundo colorante o,o'-dihidroxi- o bien o-carboxi-o'-hidroxiazoico, un colorante o-amino-o'-hidroxiazoico o un
20. ácido o-hidroxibencencarboxílico, que puede estar todavía ulteriormente substituídos.

Los colorantes de este invento se obtienen por dos procedimientos diferentes:

25. El primer procedimiento, que es el preferido, consiste en hacer reaccionar un colorante provisto de metal pesado, de la fórmula general I, en que R y Me tienen el significado allí expresado y de  $Y_1$  e  $Y_2$  una Y significa hidrógeno, un grupo de ácido sulfónico o un grupo de ácido carboxílico y la otra Y significa un grupo amino afitable, con un compuesto aromático 1,3-diazínico que contenga por lo menos 3 átomos de haló-
- 30.



270

geno, en la proporción molar 1:1 y precisamente en condiciones tales que el producto final contenga todavía 2 átomos de halógeno por lo menos.

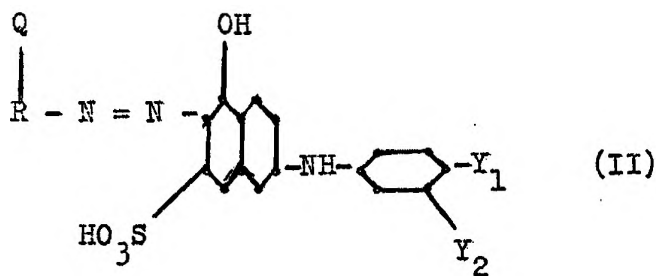
- Las condiciones de la reacción se han de elegir de modo que no se produzca un cambio prematuro de los substituyentes móviles, ni a causa de pH demasiado elevado del medio reaccional, ni a causa de temperaturas demasiado altas. Por consiguiente se actúa con las soluciones acuosas de las sales alcalinas de los colorantes metalizados en las condiciones de temperatura y de pH más preservadoras que sea posible, o sea, según la estabilidad y la capacidad de reacción del agente acilante, a temperaturas de 0° a unos 80°C y con pH de 4 a 8 aproximadamente de preferencia en presencia de agente amortiguadores de los ácidos minerales, como por ejemplo el acetato sódico, el carbonato sódico, la lejía sódica, la piridina, el fosfato disódico o trisódico o también mezclas de sales amortiguadoras. Los agentes de acilación se emplean en cantidad por lo menos equimolar y, según las propiedades, en dispersión fina, por ejemplo en forma de suspensiones o emulsiones, eventualmente con ayuda de disolventes orgánicos inertes fáciles de separar, como las cetonas alifáticas inferiores. Los agentes de acilación se dejan actuar en las condiciones antes expuestas hasta que no se perciban ya más grupos amino libres. El aislamiento de los colorantes de este invento se efectúa de la manera más sencilla por precipitación de sus sales alcalinas en soluciones acuosas ligeramente ácidas hasta a lo sumo ligeramente alcalinas. El secado se efectúa ventajosamente en vacío y a temperatura moderadamente elevada.
- El segundo procedimiento para la preparación de los colorantes de este invento consiste en tratar colorantes de
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



76796

la fórmula general II

5.



10.

en que

15.

Q significa un grupo hidroxilo o un sustituyente reemplazable en las condiciones de la metalización por oxígeno bivalente, como por ejemplo el grupo ácido sulfónico o el hidrógeno, o respectivamente sustituyentes transformables en oxígeno bivalente, como por ejemplo un grupo acetiloxi, tosiloxi, carbalcoxi o también un grupo alcoxi inferior que se halla en posición orto respecto al enlace azoico, y

20.

R, Y<sub>1</sub> e Y<sub>2</sub> tienen el significado expresado en la fórmula I,

25.

con agentes donadores de metal pesado de los números atómicos 24 a 29, en condiciones que no alteren el radical halogendiazinílico, y transformar eventualmente el sustituyente Q en oxígeno bivalente.

30.

En el caso más sencillo, en que Q significa un grupo hidroxilo, se trata por lo tanto de la metalización de colorantes o,o'-dihidroazoicos, que se efectúa en con-



276700

- diciones neutras o de preferencia ligeramente ácidas, a temperatura no demasiado elevada, y precisamente con agentes corrientes donadores de un metal del número de orden 24 a 29, como por ejemplo las sales de ácido mineral o ácido graso del cobre, del cromo o del cobalto, en presencia de sales alcalinas de ácidos grasos de peso molecular bajo. Sin embargo, como agente introductor de metal pueden emplearse también sales complejas de los metales hexavalentes coordinativos cobalto y, en especial, cromo (complejos 1:1), tal como se ha dicho antes. Por este método pueden prepararse complejos mixtos de los colorantes de este invento.
- 5.
- 10.

- Si Q significa un substituyente reemplazable con facilidad en las condiciones de la metalización por oxígeno bivalente, como por ejemplo el grupo de ácido sulfónico o hidrógeno, la metalización se realiza con agentes donadores de cobre, en presencia de un agente oxidante, como por ejemplo el superóxido de hidrógeno, y en condiciones neutras hasta ligeramente ácidas.
- 15.

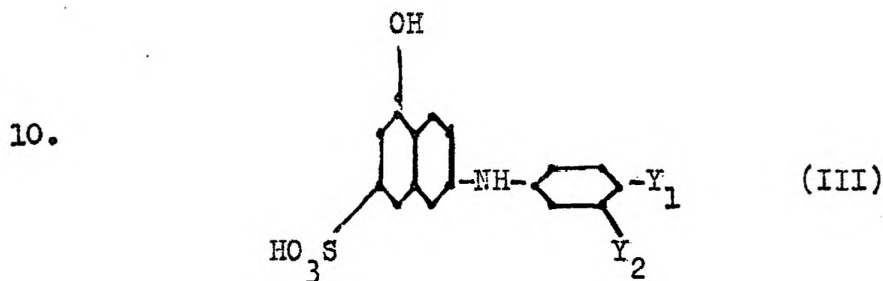
- Lo expuesto antes acerca de las condiciones que se han de observar para la reacción y el aislamiento vale, como es lógico, también en este caso.
- 20.

- Los colorantes de partida utilizables según este invento para el primer procedimiento se obtienen por metalización, y los destinados al segundo procedimiento, por acilación de colorantes de la fórmula general II en que Q y R tienen el significado antes expresado, mientras de  $Y_1$  e  $Y_2$  una Y representa hidrógeno, un grupo de ácido sulfónico o un grupo de ácido carboxílico y la otra Y representa un grupo amino acilable. Los colorantes últimamente mencionados se obtienen por copulación de sales diazónicas de las aminas
- 25.
- 30.



276700

5. de la serie bencénica o naftalínica, antes mencionadas, que forman en la asociación de colorante el radical R, en medio alcalino, eventualmente en presencia de bases de nitrógeno terciario aceleradoras de la reacción, como por ejemplo la piridina o la gamma-picolina, con compuestos de la fórmula general. III



15. en que

de  $Y_1$  e  $Y_2$  una Y representa hidrógeno, un grupo de ácido sulfónico o un grupo de ácido carboxílico y la otra Y representa un grupo amino acilable.

20. Los compuestos de la fórmula III se obtienen, por ejemplo, haciendo reaccionar ácido 2-amino-5-hidroxinaftalín-7-sulfónico con 1,4-diamino- o 1,3-diamino-bencenos o bien sus ácidos 3- o 4-sulfónicos o 3- o 4-carboxílicos, es decir, con 1,4-diamino- o 1,3-diamino-benceno, ácido 1,4-diaminobencen-3-sulfónico o -3-carboxílico o ácido 1,3-diaminobencen-4-sulfónico o -4-carboxílico, a temperatura elevada y en solución acuosa de bisulfito sódico según Cucherer.

30. Los colorantes azoicos obtenidos según este invento



276700

- se presentan como polvos oscuros y en forma de sus sales alcalinas se disuelven con suma facilidad en el agua. Esta buena solubilidad en agua se ha de asegurar mediante la elección de los componentes de partida, haciendo que por cada molécula de colorante está presente por lo menos 1 grupo de ácido sulfónico, y de preferencia varios. Estos colorantes son aptos para teñir y estampar lana, seda, cuero y fibras sintéticas de poliamida, pero en particular las de celulosa natural o regenerada, en tonos violadorrojizos, violadoazulinos, azul marino hasta negro. Es conveniente que el material de celulosa se impregne o estampe a temperatura baja, por ejemplo de 20° a 50°C, con la solución de colorante eventualmente espesada, y que luego se fije el colorante por tratamiento con agentes ligadores de ácido. Como tales entran en consideración, por ejemplo, el carbonato sódico, el carbonato potásico, el fosfato disódico y trisódico, el metasilicato sódico, la lejía sódica y, a temperaturas superiores a 50°C, también el bicarbonato potásico o sódico.

- El tratamiento con estos agentes puede efectuarse ya desde la temperatura ambiente a temperatura moderadamente elevada, de preferencia en presencia de un álcali fuerte, como por ejemplo la lejía sódica o el fosfato trisódico. La fijación de los colorantes azoicos de este invento puede sin embargo efectuarse también ventajosamente después de un suave secado intermedio del género impregnado o estampado, a temperatura elevada, por ejemplo de 70° a 160°C. En lugar de un tratamiento final alcalino, puede añadirse ya a los baños de impregnación o a las pastas de estampar, sobre todo cuando la fijación se realiza en caliente, el agente ligador de ácido y luego procederse al desarrollo de la tintura por breve ca-



# 276700

lentamiento a temperaturas superiores a 100° - 160°. La adición de agentes hidrotropos a las pastas de estampar y los baños de impregnación es ventajosa en estos procedimientos; por ejemplo, se puede añadir urea en cantidades de 10 a 200

5. g por litro de colorante. Mediante el tratamiento con agentes ligadores de ácido se ligan los nuevos colorantes químicamente a las fibras, y las tinturas de celulosa que así se producen son, después del enjabonamiento para eliminar el colorante no fijado, de excelente solidez a la humedad, muy
10. sólidas a la luz y en alto grado insensibles al apresto con resinas artificiales.

Como ventaja de aplicación técnica, los colorantes de este invento, en particular aquellos cuyos componentes de copulación se derivan del producto de condensación del ácido 2-amino-5-hidroxinaftalín-7-sulfónico con compuestos

15. 1,4-diaminobencénicos, presentan mayor afinidad para la celulosa y se prestan por lo tanto de manera excelente para teñir fibras de celulosa en baño prolongado, sobre todo en presencia de las sales que aceleran la extracción, como el

20. sulfato sódico o el cloruro sódico. Sorprendentemente, a pesar de esta substantividad incrementada, el colorante no fijado se puede extraer con el lavado de manera fácil y completa, lo cual constituye una de las condiciones fundamentales para la buena solidez frente a la mojadura de las

25. tinturas sobre celulosa producidas con colorantes reactivos. Los colorantes de este invento se distinguen además por la gran estabilidad de sus baños tintóreos y sus pastas de estampar.

- Los ejemplos que siguen sirven para ilustrar más
30. detalladamente el invento. En ellos, las temperaturas están



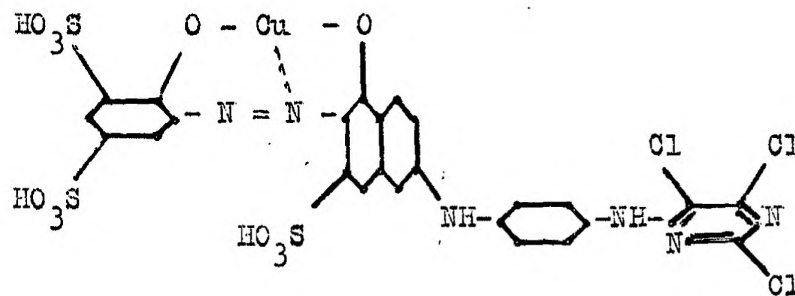
indicadas en grados Celsius, las partes se entienden, en tanto no se observe expresivamente otra cosa, partes en peso, y éstas se refieren a los volúmenes como el grupo al centímetro cúbico. Cabe señalar todavía que los colorantes que

5. presentan como substituyente reactivo un grupo polihalogenpirimidínico son, verosímilmente, mezclas de isómeros. En la reacción de los compuestos amino con las tri- o tetrahalogenpirimidinas, reacciona en primer lugar el halógeno en posición 4 y en segundo término el halógeno en posición 2.
10. En consecuencia, el radical pirimidínico está ligado predominantemente en posición 4 al grupo amino.

EJEMPLO 1.

15.

20.



25.

Se diazoan de manera ordinaria 26,9 partes de ácido 2-amino-1-hidroxibencen-4,6-disulfónico con 6,9 partes de nítrito sódico y 25 partes de ácido clorhídrico al 30%. La solución acuosa de diazonio se hace afluir, a temperatura de

30. 0 a 10°, a una solución de 33,0 partes de ácido 2-(4'-amino-



270

- fenilamino)-5-hidroxinaftalin-7-sulfónico y 30 partes de carbonato sódico en 400 partes de agua. Tan pronto como se ha terminado la copulación, se ajusta el pH a 4,5-5,0 con ácido acético diluído, se añaden 27,2 partes de acetato sódico cristalizado y a continuación se agrega una solución de
5. 25 partes de sulfato cúprico cristalizado en 100 partes de agua y se agita durante 30 minutos a temperatura de 60 a 65°. El colorante cuprificado se precipita con cloruro sódico, se separa por filtración y se lava con solución diluída de cloruro sódico. La torta de filtro húmeda se disuelve a 60-65°
10. en 800 partes de agua y se trata la solución con 24,0 partes de 2,4,5,6-tetracloropirimidina. Por instilación simultánea de solución de carbonato sódico se mantiene el pH de la mezcla reaccional a 6,0-6,5. En cuanto no se percibe ya ningún grupo
15. amino diazoable, se precipita el nuevo colorante por salificación, se le separa por filtración, se le lava y se le seca en vacío a 50-60°. Este colorante reactivo cuproso se presenta como un polvo obscuro que se disuelve en agua dando color violado.
20. Se obtiene el mismo colorante si, en las mismas condiciones, primeramente se condensa el colorante amino-monoazoico carente de metal pesado con 2,4,5,6-tetracloropirimidina y luego se le trata con un agente donador de cobre.
25. 2 partes del nuevo colorante se disuelven en 1000 partes de agua y se tratan con 40 partes de carbonato sódico. A 40°, se introducen 100 partes de algodón. Luego se calienta a 90-95° en el curso de 30 minutos, se trata con 80 partes de cloruro sódico y se tñe durante 1 hora a dicha temperatura. A continuación se enjuaga y durante 30 minutos se en-
- 30.



276700

jabona en ebullición. Se obtiene una tintura pura, de color violado, extraordinariamente sólida a la luz y a la mojadura.

- Se llega a colorantes de propiedades análogas si,
5. en lugar de las 24,0 partes de 2,4,5,6-tetracloropirimidina, se emplean cantidades equivalentes de 2,4,6-tricloro-5-bromopirimidina, 2,4,6-tricloropirimidina o 2,4,6-tribromopirimidina.

- También se obtienen colorantes análogos si se hacen reaccionar, según el procedimiento antes expuesto, cantidades equimoleculares de los colorantes aminomonoazoicos cuprosos reseñados en la Tabla 1 que sigue con los agentes de acilación indicados en la columna 3 de la misma Tabla.
- 10.



276700

T A B L A I

N°	Complejo cuproso del colorante aminomonocazoico	Agente de acilación	Tonalidad de la pintura sobre celulosa	
5.	1	ácido 2-amino-1-hidroxibencen-4-sulfónico → ácido 2-(4'-aminofenilamino)-5-hidroxi-naftalin-3',7-disulfónico	2,4,5,6-tetracloropirimidina	violado
10.	2	"	2,4,6-tricloropirimidina	"
15.	3	"	2,4,5,6-tetrabromopirimidina	"
20.	4	ácido 2-amino-1-hidroxibencen-4-sulfónico → ácido 2-(4'-aminofenilamino)-5-hidroxi-naftalin-3',7-disulfónico	5-metil-2,4,6-tricloropirimidina	"
25.	5	"	5-acetil-2,4,6-tricloropirimidina	"
30.	6	ácido 2-amino-1-hidroxibencen-4,6-disulfónico → ácido 2-(4'-aminofenilamino)-5-hidroxi-naftalin-3'-carboxílico-7-sulfónico	2,4,5,6-tetracloropirimidina	"



276700

5.

10.

15.

20.

25.

30.

Nº	Complejo cuproso del colorante amino-monoazoico	Agente de acilación	Tonalidad de la tintura sobre celulosa
7	ácido 2-amino-1-hidroxibencen-4,6-disulfónico → ácido 2-(4'-aminofenilamino)-5-hidroxi-naftalin-3'-carboxílico-7-sulfónico	5-bromo-2,4,6-tricloropirimidina	violado
8	ácido 2-amino-1-hidroxibencen-4,6-disulfónico → ácido 2-(3'-aminofenilamino)-5-hidroxi-naftalin-7-sulfónico	2,4,5,6-tetracloropirimidina	violado tirando a rojo
9	"	2,4,6-tricloro pirimidina	"
10	ácido 2-amino-1-hidroxibencene-4-sulfónico → ácido 2-(3'-aminofenilamino)-5-hidroxi-naftalin-4',7-disulfónico	2,4,5,6-tetracloropirimidina	"
11	"	2,4,6-tricloro-pirimidina	"

276700



N°	Complejo cuproso del colorante amino-monoazoico	Agente de acilación	Tonalidad de la tintura sobre celulosa
5.	12 ácido 2-amino-1-hidroxibencen-4-sulfónico → ácido 2-(3'-aminofenilamino)-5-hidroxinaftalin-4',7-disulfónico	5-etil-2,4,6-tricloropirimidina	violado tirando a rojo
10.	13 ácido 2-amino-1-hidroxibencen-4-sulfónico → ácido 2-(3'-aminofenilamino)-5-hidroxinaftalin-4'-carboxílico-7-sulfónico	2,4,5,6-tetrabromopirimidina	"
15.	14 "	2,4,5,6-tetracloropirimidina	"
20.	15 ácido 2-amino-1-hidroxibencen-4-sulfónico → ácido 2-(4'-N-metilaminofenilamino)-5-hidroxinaftalin-3',7-disulfónico	"	"
25.			
30.			



700

5.  
10.  
15.  
20.  
25.  
30.

Nº	Complejo cuproso del colorante aminomonoazoico	Agente de acilación	Tonalidad de la tintura sobre celulosa
16	ácido 2-amino-1-hidroxibencen-4-sulfónico → ácido 2-(4'-N-metilaminofenilamino)-5-hidroxinaftalin-3',7-disulfónico	5-acetil-2,4,6-tricloropirimidina	violado tirando a rojo
17	ácido 2-amino-1-metoxibencen-4,6-disulfónico → ácido 2-(3'-aminofenilamino)-5-hidroxinaftalin-4',7-disulfónico	5-metil-2,4,6-tricloropirimidina	"
18	ácido 2-amino-6-acetilamino-1-hidroxibencen-4-sulfónico → ácido 2-(3'-aminofenilamino)-5-hidroxinaftalin-4'-carboxílico-7-sulfónico	2,4,5,6-tetracloropirimidina	"
19	ácido 2-amino-6-nitro-1-hidroxibencen-4-sulfónico → ácido 2-(4'-aminofenilamino)-5-hidroxinaftalin-3',7-disulfónico	"	violado azulino



276100

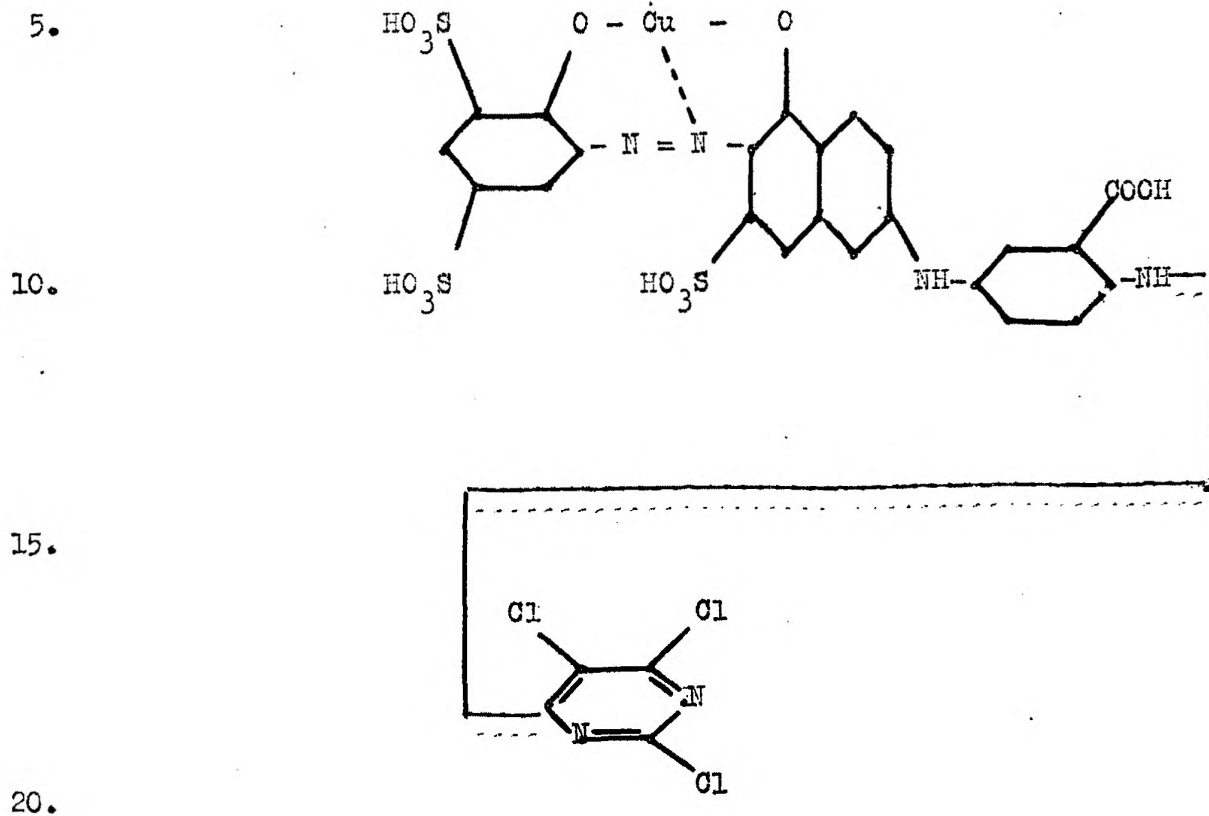
N°	Complejo cuproso del colorante amino-monoazoico	Agente de acilación	Tonalidad de la tintura sobre celulosa
5.  20	2-amino-1-hidroxi-bencen-4-metilsulfona → ácido 2-(4'-aminofenilamino)-5-hidroxi-naftalin-3',7-disulfónico	2,4,5,6-tetracloropirimidina	violado
10.  21	2-amino-1-hidroxi-bencen-4-sulfamida → ácido 2-(4'-aminofenilamino)-5-hidroxi-naftalin-3'-carboxílico-7-sulfónico	"	"
15.  22	ácido 6-cloro-2-amino-1-hidroxi-bencen-4-sulfónico → ácido 2-(4'-aminofenilamino)-5-hidroxi-naftalin-3',7-disulfónico	2,4,5,6-tetracloropirimidina	violado tirando a rojo
20.  25.  23	"	5-acetil-2,4,6-tricloropirimidina	"

30.



276700

EJEMPLO 2.



25.

30.

La solución de sal diazónica preparada por diazoación de 26,9 partes de ácido 2-amino-1-hidroxibencen-4,6-disulfónico con 6,9 partes de nitrito sódico en presencia de ácido clorhídrico se combina con la solución de 37,5 partes de ácido 2-(4'-aminofenilamino)-5-hidroxienaftalin-3'-carboxílico-7-sulfónico y 30 partes de carbonato sódico en 500 partes de agua, a 0-10°. Terminada la copulación, se calienta a 60-65° la solución de colorante, ajustada a pH 6,0-6,5 con ácido clorhídrico diluido, se añaden 24,0 partes



33700

de 2,4,5,6-tetracloropirimidina y se agita, con instilación simultánea de solución de carbonato sódico, siempre a pH 6,0-6,5, hasta que no pueden observarse ya grupos amino diazoables. El colorante condensado se precipita con cloruro

5. sódico, se separa por filtración y se disuelve en 800 partes de agua a 40-45°. Después de añadir 27,2 partes de acetato sódico cristalizado, se instila en el curso de 10 minutos una solución de 25 partes de sulfato cúprico, cristalizado, en 100 partes de agua. El colorante cuprificado se precipita por sulficación, se separa por filtración, se lava con solución diluída de cloruro sódico y se seca en vacío a 50-60°. Constituye un polvo oscuro, que se disuelve en agua dando coloración violada.
- 10.

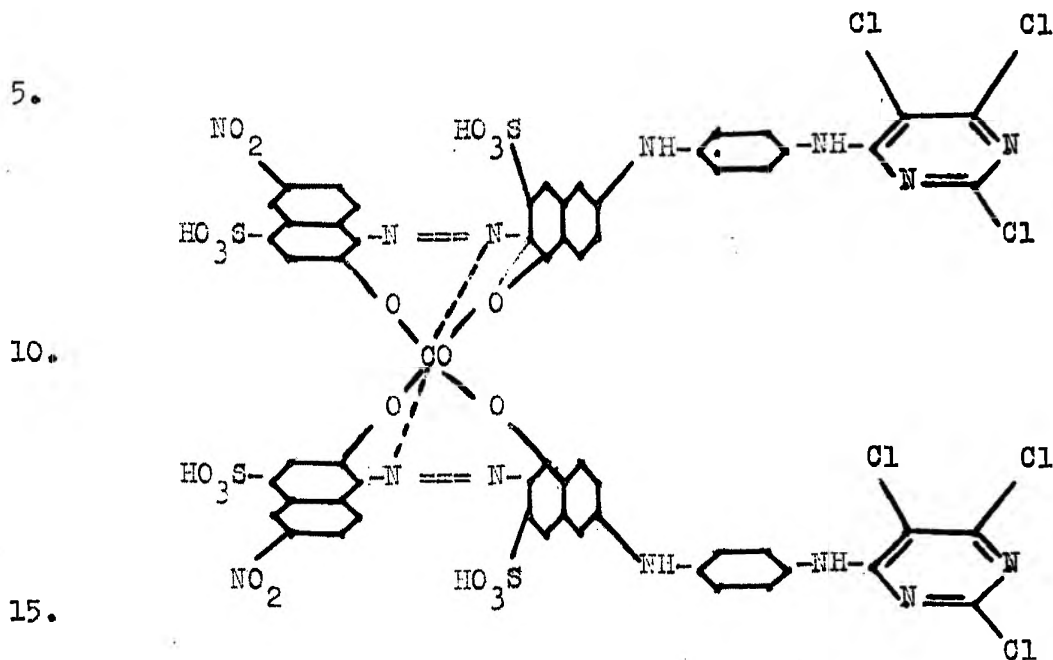
15. El colorante es idéntico al preparado según la Tabla 1, ejemplo 6.

20. Si se impregna a 20° algodón con una solución al 2% de este colorante que contenga además 5% de urea y 2% de carbonato sódico, se le vaporiza seguidamente a 100-110° durante 5 a 10 minutos, se enjuaga y se enjabona en ebullición, se obtiene una tintura violada que presenta buena solidez a la luz y muy buenas propiedades de solidez frente a la mojadura.



276700

E J E M P L O 3.



complejo 2:1

20.

25.

30.

66,4 partes del complejo de cobalto 2:1 del colorante aminomonoazoico obtenido por copulación de ácido 6-nitro-1-diazo-2-hidroxinaftalin-4-sulfónico con ácido 2-(4'-aminofenilamino)-5-hidroxinaftalin-7-sulfónico en medio alcalino y tratamiento del colorante con acetato de cobalto a 70-80° en medio neutro hasta ligeramente ácido, se disuelven en forma neutra en 800 partes de agua. A esta solución se añaden a 60-65° 24,0 partes de 2,4,5,6-tetracloropirimidina, y se mantiene, por adición simultánea de una solución diluida de carbonato sódico, el pH de la mezcla reaccional



276700

a 6,0-5,5, hasta que no pueden percibirse ya más grupos amino diazoables. El nuevo colorante se precipita con cloruro sódico, se separa por filtración, se lava y se seca en vacío a 50-60°. Constituye un polvo oscuro, que se disuelve en agua dando coloración negra.

5. Si se impregna algodón con una solución al 4% del colorante anterior que contenga además 20% de urea y 2% de carbonato sódico, se calienta el género teñido, después de un suave secado intermedio, durante 4 minutos a temperatura de 140 a 160°, se enjuaga a continuación y se enjabona hirviendo, se obtiene una tintura negrogrisáceas, de buena solidez a la luz y a la humedad.

10. Se llega a colorantes análogos, haciendo reaccionar los complejos de cobalto 2:1 de los colorantes aminomonoazoicos reseñados en la Tabla 3 con los agentes de acilación indicados en la columna 3 de la misma tabla, si se observan las condiciones expuestas en este ejemplo.

15.



TABLA 3.

Nº	Complejo de cobalto 2:1 del colorante aminomonoazoico	Agente de acilación	Tonalidad de la tintura sobre celulosa
5.     10.	1  ácido 6-nitro-1-diazo-2-hidroxi-naftalín-4-sulfónico → ácido 2-(4'-aminofenilamino)-5-hidroxi-naftalín-7-sulfónico	2,4,6-tricloropirimidina	negro grisáceo
15.	2  "	2,4,5,6-tetrabromopirimidina	"
20.	3  "	5-metil-2,4,6-tricloropirimidina	"
25.	4  ácido 6-nitro-1-diazo-2-hidroxi-naftalín-4-sulfónico → ácido 2-(4'-aminofenilamino)-5-hidroxi-naftalín-3',7-disulfónico	2,4,5,6-tetracloropirimidina	"
30.	5  ácido 1-diazo-2-hidroxi-naftalín-4-sulfónico → ácido 2-(3'-aminofenilamino)-5-hidroxi-naftalín-7-sulfónico	"	negro tirando a violado



376730

N°	Complejo de cobalto 2:1 del colorante aminomonoazoico	Agente de acilación	Tonalidad de la tintura sobre celulosa
5.			
6	ácido 2-amino-6-nitro-1-hidroxi-bencen-4-sulfónico → ácido	2,4,5,6-tetracloropirimidina	negro tirando a violado
10.	2-(3'-aminofenilamino)-5-hidroxi-naftalin-4'-carboxílico-7-sulfónico		
15.	7 "	5-acetil-2,4,6-tricloropirimidina	"
20.	8 2-amino-1-hidroxi-bencen-4-metilsulfona → ácido	2,4,5,6-tetracloropirimidina	"
	2-(4'-aminofenilamino)-5-hidroxi-naftalin-3',7-disulfónico		
25.	9 2-amino-1-hidroxi-bencen-4-sulfamida → ácido	"	"
	2-(3'-aminofenilamino)-5-hidroxi-naftalin-7-sulfónico		
30.			



73700

5.

10.

Nº	complejo de cobalto 2:1 del colorante aminomenoazoico	Agente de acilación	Tonalidad de la tintura sobre celulosa
10	ácido 6-cloro-1-diazo-2-hidroxi-naftalín-4-sulfónico → ácido 2-(4'-aminofenilamino)-5-hidroxi-naftalín-7-sulfónico	2,4,5,6-tetracloropirimidina	negro tirando a violado

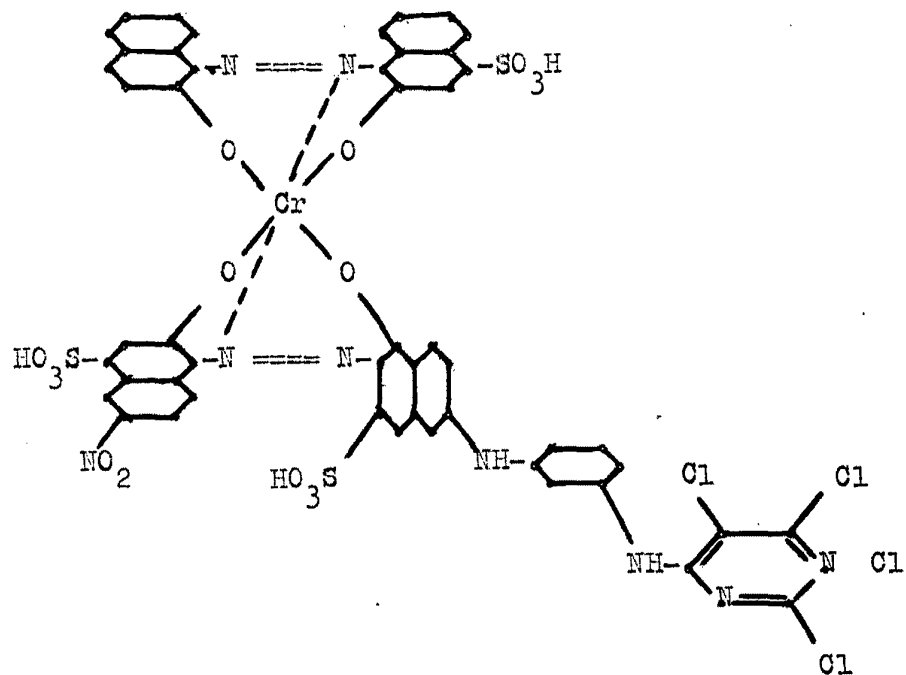
15.

E J E M P L O 4.

20.

25.

30.





276700

- 63,6 partes del colorante aminomonoazoico ácido 6-nitro-1-diazo-2-hidroxinaftalin-4-sulfónico  $\rightarrow$  ácido 2-(3'-aminofenilamino)-5-hidroxinaftalin-7-sulfónico se disuelven a pH 10-11 en 500 partes de agua, con adición de lejía sódica.
5. A continuación se incorporan 44,0 partes del complejo de cromo 1:1 del colorante monoazoico ácido 1-diazo-2-hidroxinaftalin 4-sulfónico  $\rightarrow$  2-hidroxinaftalina y se calienta la mezcla durante una hora, agitando, a 80-85°. Al cabo de dicho tiempo se enfría hasta 60-65°, se ajusta el pH a 6,0-6,5 con ácido acético y se agregan 24,0 partes de 2,4,5,6-tetracloropirimidina. Por adición simultánea de lejía sódica diluída se mantiene el pH de la mezcla reaccional a 6,0-6,5.
10. Terminada la reacción, se precipita el nuevo colorante por adición de cloruro sódico, se le separa por filtración y se le seca en vacío a 50-60°. Constituye un polvo oscuro, que se disuelve en agua dando coloración negroazulada.
15. Si se fulardea algodón con una solución que en 1000 partes de agua contenga 40 partes del colorante anterior, 200 partes de urea y 20 partes de carbonato sódico, se le seca a 40°, se le somete durante 4 minutos a un tratamiento de 140° con calor seco y a continuación se le enjuaga y se le enjabona hirviendo durante 30 minutos, se obtiene una tintura gris que tira al azul, de buena solidez a la luz y a la humedad.
20. Se llega a colorantes análogos si se hacen reaccionar los colorantes o,o'-dihidroxiazóicos mencionados en la columna 2 de la Tabla 4 que sigue con los complejos de cromo 1:1 de los colorantes monoazoicos reseñados en la columna 3 de la misma tabla y se condensan los complejos mixtos
25. 2:1 así obtenidos con los agentes de acilación mencionados en la columna 4.
- 30.



276700

T A B L A 4.

Nº	colorante o,o'-dihidroazoico	complejo crómico 1:1 del colorante monoazoico	agente de acilación	tonalidad de la tinctura sobre celulosa
5.				
10.	1 ácido 6-nitro-1-diazo-2-hidroxinaftalin-4-sulfónico → ácido 2-(4'-aminofenilamino)-5-hidroxinaftalin-7-sulfónico	ácido 1-diazo-2-hidroxinaftalin-4-sulfónico — 2-hidroxinaftalina	2,4,5,6-tetracloropirimidina	negro grisáceo tiñendo al azul
15.	2 ácido 6-nitro-1-diazo-2-hidroxinaftalin-4-sulfónico → ácido 2-(4'-aminofenilamino)-5-hidroxinaftalin-3',7-disulfónico	"	"	"
20.	3 ácido 1-diazo-2-hidroxinaftalin-4-sulfónico → ácido 2-(4'-aminofenilamino)-5-hidroxinaftalin-7-sulfónico	4-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno → 2-hidroxinaftalina	5-bromo-2,4,6-tricloropirimidina	violado grisáceo
25.				
30.	4 "	"	2,4,5,6-tetracloropirimidina	"



276700

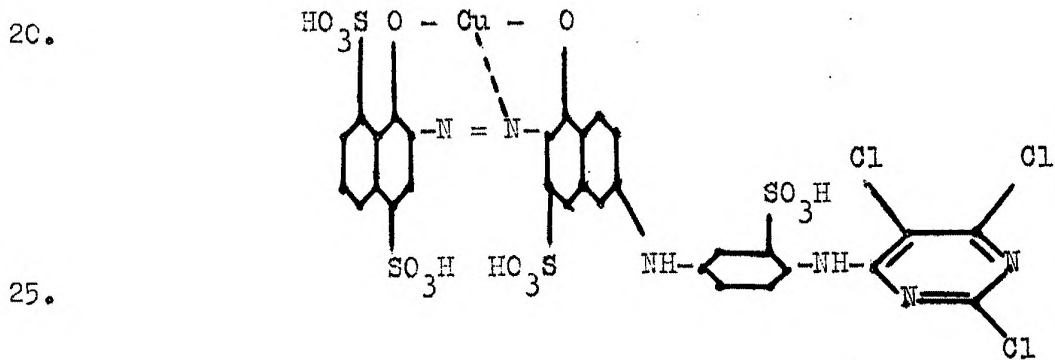
Nº	colorante o, c'-dihidroazoico	complejo crómico 1:1 del colorante monoazoico	agente de acilación	tonalidad de la tinte sobre celulosa
5.	5 ácido 6-nitro-2-amino-1-hidroxibencen-4-sulfónico → ácido 2-(4'-aminofenilamino)-5-hidroxinaftalin-3'-carboxílico-7-sulfónico	4-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno → 4-anil-1-hidroxibenceno	2,4,6-tricloropirimidina	violado grisáceo
10.	6 4-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno → ácido 2-(4'-aminofenilamino)-5-hidroxinaftalin-3',7-disulfónico	ácido 1-diazo-2-hidroxinaftalin-4-sulfónico → 2-hidroxinaftalina	2,4,5,6-tetracloropirimidina	"
15.	7 ácido 6-bromo-1-diazo-2-hidroxinaftalin-4-sulfónico → ácido 2-(4'-aminofenilamino)-5-hidroxinaftalin-7-sulfónico	"	"	"
20.	8 ácido 6-cloro-1-diazo-2-hidroxinaftalin-4-sulfónico → 2-(4'-aminofenilamino)-5-hidroxinaftalin-3'-carboxílico-7-sulfónico	5-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno → 2-hidroxinaftalina	5-acetil-2,4,6-tricloropirimidina	"
25.	30.			



276

Nº	colorante o,o'-dihidroxi-azoico	complejo crómico 1:1 del colorante monocíclico	agente de acilación	tonalidad de la tinctura sobre celulosa
5.  9	ácido 6-nitro-2-amino-1-hidroxibencen-4-sulfónico → ácido 2-(4'-aminofenilamino)-5-hidroxinaftalin-7-sulfónico	4-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno → 4-amino-1-hidroxibenceno	2,4,5,6-tetracloropirimidina	violado grisáceo

15. EJEMPLO 5.



30.

30,3 partes de ácido 2-aminonaftalin-4,8-dksulfónico se diazoan con 6,9 partes de nitrito sódico en presencia de ácido clorhídrico y se combinan a 0-10° con la solu-



- ción de 41,0 partes de ácido 2-(4'-aminofenilamino)-5-hidroxi-naftalin-3',7-disulfónico y 30 partes de carbonato sódico en 400 partes de agua. Terminada la copulación, se calienta la solución roja de colorante a 60-65°, se ajusta el pH a 6,5-
5. 7,0 con ácido acético y se deslían en ella 24,0 partes de 2,4,5,6-tetracloropirimidina. El ácido clorhídrico que desprende se neutraliza continuamente mediante la instilación simultánea de solución diluída de carbonato sódico. Terminada la reacción, se precipita el colorante por salificación,
  10. se le separa por filtración y se le lava con solución diluída de cloruro sódico. La torta de filtro húmeda se disuelve en 1000 partes, con un pH de 5,0, y la solución se trata con 50 partes de acetato sódico cristalizado, así como con 28 partes de sulfato de cobre cristalizado en 100 partes de
  15. agua. A continuación se instilan en el curso de 1 hora y a 20-25° 180 partes de superóxido de hidrógeno al 5% y se prosigue agitando durante 2 horas a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo, el colorante sin cuprificar ha desaparecido, y el nuevo colorante cuproso se precipita
  20. con cloruro sódico, se separa por filtración y se lava. Constituye un polvo obscuro, que se disuelve en agua dando coloración negroazulada.
- 2 partes del nuevo colorante se disuelven en 1000 partes de agua y se tratan con 40 partes de carbonato sódico.
25. A 40°, se introducen 100 partes de algodón y luego se calienta hasta 90-95° en el curso de 30 minutos, se trata con 80 partes de sulfato sódico calcinado y se tiñe durante 1 hora a dicha temperatura. Seguidamente se enjuaga y durante 30 minutos se enjabona en ebullición. Se obtiene una tintura negro-
  30. azulada, de muy buenas propiedades de solidez a la luz y a la mojadura.

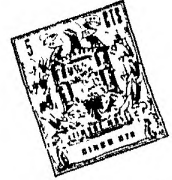


276700

Se obtienen colorantes con propiedades análogas si se tratan con peróxido de hidrógeno y agentes donadores de cobre, por el método anterior, los colorantes aminomonoazoicos condensados en la Tabla 5 que sigue con los agentes de acilación reseñados en la misma tabla.

TABLA 5.

Nº	Colorantes aminomonoazoicos	Agentes de acilación	Tonalidad de la tintura sobre celulosa
1	Ácido 2-aminonaftalín-4,8-disulfónico → ácido 2-(4'-aminofenilamino)-5-hidroxinaftalín-7-sulfónico	2,4,6-tricloropirimidina	negro azulado
2	Ácido 2-aminonaftalín-1,5-disulfónico → ácido 2-(4'-aminofenilamino)-5-hidroxinaftalín-3',7-disulfónico	2,4,5,6-tetracloropirimidina	"
3	Ácido 2-aminonaftalín-6,8-disulfónico — ácido 2-(3'-aminofenilamino)-5-hidroxinaftalín-7-sulfónico	5-acetil-2,4,6-tricloropirimidina	negro violado



276709

N°	Colorantes aminomono-azoicos	Agentes de acilación	Tonalidad de la tintura sobre celulosa
5.	4 ácido 1-aminonaftalin-4-sulfónico → ácido 2-(3'-aminofenilamino)-5-hidroxinaftalin-4',7-disulfónico	2,4,5,6-tetracloropirimidina	violeta azulado
10.	5 ácido 2-aminonaftalin-6-sulfónico → ácido 2-(4'-aminofenilamino)-5-hidroxinaftalin-3'-carboxílico-7-sulfónico	2,4,5,6-tetracloropirimidina	"
15.	6 ácido 1-aminobenzen-4-sulfónico → ácido 2-(4'-amino-fenilamino)-5-hidroxinaftalin-3',7-disulfónico	"	violado
20.	7 ácido 2-aminonaftalin-5,7-disulfónico → ácido 2-(3'-aminofenilamino)-5-hidroxinaftalin-4',7-disulfónico	"	violado azulado

30.



276700

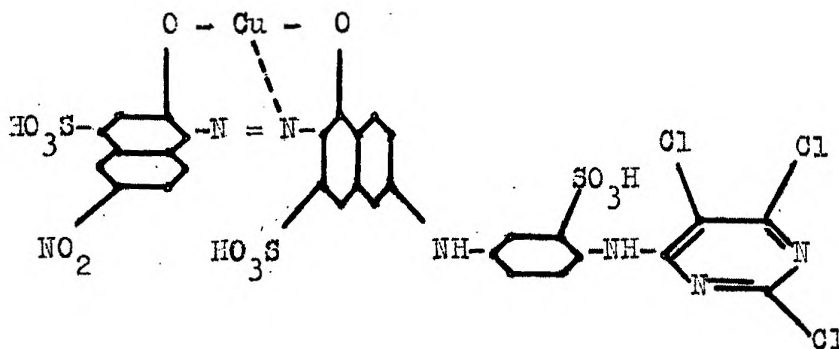
Nº	Colorantes aminomono-azoicos	Agentes de acilación	Tonalidad de la tintura sobre celulosa
5.			
10.	8 ácido 2-aminonaftalin-4,6,8-trisulfónico → ácido 2-(4'-aminofenilamino)-5-hidroxinaftalin-7-sulfónico	2,4,6-tricloropirimidina	violado azulino
15.	9 ácido 1-aminobenzen-2,5-disulfónico → ácido 2-(3'-aminofenilamino)-5-hidroxinaftalin-7-sulfónico	2,4,5,6-tetracloropirimidina	"
20.			



276700

EJEMPLO 6.

5.



10.

15.

77,8 partes del complejo de cobre del colorante aminomonoazoico obtenido por copulación de ácido 6-nitro-1-diazo-2-hidroxinaftalin-4-sulfónico con ácido 2-(4'-aminofenilamino)-5-hidroxinaftalin-3',7-disulfónico en medio alcalino y tratamiento del colorante así obtenido con un agente donador de cobre, se disuelven en forma neutra en 1000 partes de agua. La solución de colorante, calentada a 60-65°, se condensa a pH 6,0-6,5 con 24,0 partes de 2,4,5,6-tetracloropirimidina. Terminada la reacción, se precipita el nuevo colorante, de la fórmula anterior, por salificación, se le separa por filtración y se le seca en vacío a temperatura elevada. Una vez molido, el colorante constituye un polvo oscuro, que se disuelve en agua dando coloración violeta azulada.

30.



278700

- 2 partes del nuevo colorante se disuelve en 1000 partes de agua y la solución se trata con 25 partes de fosfato trisódico y 60 partes de cloruro sódico. A 50°, se introducen 100 partes de algodón. Se calienta luego a 90-95°, en el curso de 60 minutos, y se tñe durante 1 hora a dicha temperatura. Después de las operaciones de enjuague y enjabonamiento, se obtiene una tintura de color violeta azulado, de buena solidez a la luz y buena solidez a la mojadura.
10. Se obtienen colorantes de propiedades igualmente buenas haciendo reaccionar los colorantes aminomonocazoicos cuprosos reseñados en la tabla 6 con una cantidad, equimolecular por lo menos, de los agentes de acilación mencionados en la columna 3 de la misma tabla, en las condiciones expuestas en este ejemplo.
- 15.



276700

T A B L A 6.

5.	Nº Complejo de cobre del colorante aminomonosulfónico	Agente de acilación	Tonalidad de la tintura sobre celulosa
10.	1. Ácido 6-nitro-1- ciazó-2-hidroxinaftalin-4-sulfónico → ácido 2-(4'-amino- fenilamino)-5-hidroxinaftalin-7-sulfónico	2,4,5,6-tetracloropirimidina	violeta azulado
15.	2. ácido 6-nitro-1- ciazó-2-hidroxinaftalin-4-sulfónico → ácido 2-(3'-amino- fenilamino)-5-hidroxinaftalin-4'-carboxílico-7-sulfónico	2,4,6-tricloropirimidina	"
20.	3. ácido 6-bromo-1- ciazó-2-hidroxinaftalin-4-sulfónico → ácido 2-(3'-amino- fenilamino)-5-hidroxinaftalin-4',7-disulfónico	5-acetil- 2,4,6-tricloropirimidina	"
25.	4. "	2,4,6-tricloropirimidina	"
30.			



276700

5.

10.

15.

20.

25.

30.

N°	Complejo de cobre del colorante aminomonazoico	Agente de acilación	Tonalidad de la tinctura sobre celulosa
5	ácido 1-diazo-2-hidroxinaftalín-4-sulfónico → ácido 2-(4'-aminofenilamino)-5-hidroxinaftalín-7-sulfónico	2,4,5,6-tetracloropirimidina	violeta azulado
6	"	5-bromo-2,4,6-tricloropirimidina	"
7	ácido 6-cloro-1-diazo-2-hidroxinaftalín-4-sulfónico → ácido 2-(3'-aminofenilamino)-5-hidroxinaftalín-7-sulfónico	2,4,5,6-tetracloropirimidina	"



276700

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,

5. pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

= . =



276700

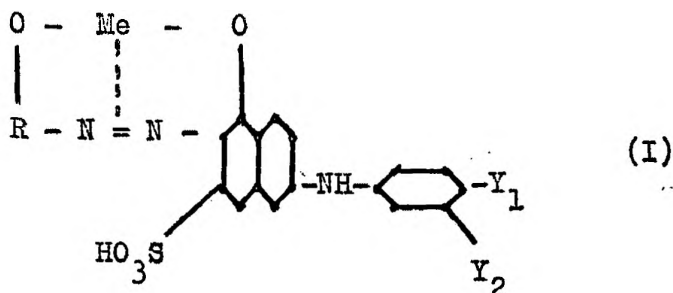
N O T A

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la demanda de patente suiza N° 4476/61 del 14 de abril de 1961.

5.

1. Procedimiento para la preparación de colorantes reactivos, caracterizado por el hecho de que un colorante monoazoico metalizado de la fórmula general I

10.



15.

en que

R significa un radical de la serie bencénica o naftalínica que contiene el grupo -O-Me en posición orto respecto al enlace azoico,

20.

de Y<sub>1</sub> e Y<sub>2</sub> una Y representa hidrógeno, un grupo de ácido sulfónico o un grupo de ácido carboxílico y la otra Y significa un grupo amino acilable, mientras

Me significa un metal pesado de los números atómicos 24 a 29 inclusive, que puede además estar coordinado con otros formadores de complejo,

25.

276700



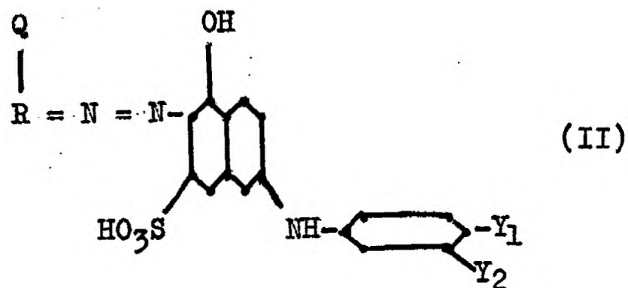
- se hace reaccionar en la proporción molecular 1:1 con un compuesto aromático 1,3-diazínico que contenga por lo menos 3 átomos de halógeno, para formar un colorante de la fórmula anterior en que, de  $Y_1$  e  $Y_2$ , una  $Y$  represente hidrógeno, un grupo de ácido sulfónico o un grupo de ácido carboxílico y la otra  $Y$  represente un grupo amino substituído que lleva el radical de un compuesto aromático 1,3-diazínico, el cual puede presentar además 2 átomos de halógeno por lo menos.
- 5.
10. 2. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se emplean colorantes de la fórmula I en que  $Y_1$  es un grupo amino que lleva el radical de un compuesto aromático 1,3-diazínico, el cual presenta además 2 átomos de halógeno por lo menos, e  $Y_2$  representa hidrógeno, un grupo de ácido sulfónico o un grupo de ácido carboxílico.
- 15.
20. 3. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que se emplean colorantes de la fórmula I en que R significa el radical de un ácido bencenmono- o di-sulfónico.
25. 4. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1, 2 y 3, caracterizado por el hecho de que el colorante metalizado de la fórmula I en que de  $Y_1$  e  $Y_2$  una  $Y$  representa hidrógeno, un grupo de ácido sulfónico o un grupo de ácido carboxílico y la otra  $Y$  representa un grupo amino available, se hace reaccionar con 2,4,5,6-tetracloropirimidina.
- 30.



27-700

5. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, en el que una alternativa de realización se caracteriza por el hecho de que un colorante metalizable de la fórmula general II

5.



10. en que

Q significa un grupo hidroxilo o un sustituyente que en las condiciones de la metalización puede reemplazarse por oxígeno bivalente o convertirse en oxígeno bivalente y que se halla en posición orto respecto al enlace azoico

15.

R tiene el significado expresado en la fórmula I y de Y<sub>1</sub> e Y<sub>2</sub>, una Y representa hidrógeno, un grupo de ácido sulfónico o un grupo de ácido carboxílico y la otra Y representa un grupo amino sustituido que lleva el radical de un compuesto aromático 1,3-diazínico, el cual presenta además 2 átomos de halógeno por lo menos

20.

25.

se trata con agentes donadores de metal pesado de los números atómicos 24 a 29, en condiciones que no separen los átomos de halógeno del radical diazínico ligado al grupo amino

270700



y que eventualmente convierten el sustituyente Q en oxígeno bivalente.

5. 6. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 4 y 5, caracterizado por el hecho de que se emplea un colorante de la fórmula II en que R-Q significa un radical o-hidroxifenilo que contiene 1 a 2 grupos de ácido sulfónico y uno de los símbolos  $Y_1$  e  $Y_2$  significa un grupo amino que contiene como sustituyente el radical de un compuesto aromático 1,3-diazínico, el cual presenta además 2 átomos de halógeno por lo menos.

15. 7. Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 5 y 6, caracterizado por el hecho de que se emplea un colorante de la fórmula II en que de  $Y_1$  e  $Y_2$  una Y significa un grupo amino que está substituído por un radical tricloropirimidilo.

20. 8. Procedimiento para la preparación de colorantes reactivos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 44 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

25. Madrid, a 13 de abril de 1962.

J.R. GEIGY A.G.

p. a.

Handwritten signature or scribble at the bottom of the page.