

CASE 4975/E



282912

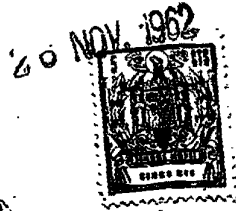
P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR PREPARADOS COLORANTES", a favor de la firma suiza GIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. En las substancias formadoras de película e insolubles en agua que se elaboran para formar láminas, cintas, etc., suele ser muy indeseable la presencia de sales solubles en agua o de otras substancias solubles en agua. Tal es el caso especialmente con las tintas de imprimir y las tintas para bolígrafos, así como en los barnices, ya que las sales solubles en agua influyen desfavorablemente en ellos, por ejemplo haciendo áspera la superficie del barniz, o sea la superficie de los revestimientos que con ellos se obtiene.



282912

El empleo de colorantes carentes de electrolitos ofrece notables ventajas en esos casos, así como en la preparación de tintas para bolígrafos. Pero la preparación de colorantes prácticamente exentos de electrolitos y aptos para teñir

5. en la hilatura es muy difícil y la eliminación de los electrolitos antes de agregar los colorantes al barniz o antes de preparar la tinta es prácticamente irrealizable.

Ahora se ha descubierto que se llega a nuevos y valiosos preparados colorantes en forma sólida o granulada, escasos en electrolitos o prácticamente exentos de electrolitos y apropiados para preparar tintas para bolígrafo que corren poco o nada la punta de bola, si se tratan en medio acuoso colorantes orgánicos metalizables, durante la metalización o inmediatamente después de efectuada ésta, con mate-

10. rias sintéticas de peso molecular elevado, insolubles en agua, sólidas a la temperatura ambiente y que a la temperatura de reacción son de preferencia a lo sumo un poco blandas, pero no pegajosas ni fluidas, las cuales presentan poder de disolución para los complejos metálicos.

15. Como materias sintéticas de esta índole entran sobre todo en consideración las que funden a nivel relativamente elevado por encima de la temperatura de metalización de los colorantes y que tienen, por ejemplo, un peso molecular de 5000 por lo menos, y de preferencia de 10000 por

20. lo menos. Sumamente ventajoso es el empleo de termoplásticos. Como materias sintéticas utilizables cabe mencionar tanto las resinas llamadas "para barnices" como las materias naturales transformadas, por ejemplo el caucho clorado, el éter de celulosa (excepto el éster de celulosa) y asimismo

25. los polimerizados y policondensados puramente sintéticos, Como polimerizados cabe mencionar; el poliacrilonitrilo, sus po-

30.



282912

- límeros mixtos y copolímeros, en particular los copolímeros de acrilonitrilo y butadieno, las poliolefinas lineales y amorfás, como los polímeros del etileno, del propileno y del 1-buteno, las resinas vínicas, como el cloruro de polivinilo y sus copolímeros, el acetato de polivinilo, los poliacrilatos y polimetacrilatos, el poliestireno, los polimerizados mixtos de cloruro de vinilideno/cloruro de vinilo, de cloruro de vinilo/acetato de vinilo o de acrilonitrilo/ cloruro de vinilo, las resinas de cumarona-indeno y las resinas de cumarona-indeno modificadas con fenol. Entre los policondensados cabe mencionar: los poliésteres lineales, como los polímeros de tereftalato de etilenglicol, las resinas de gliceroftalato, pero en particular las resinas fenólicas, alquídicas y de maleinato, como las resinas fenólicas modificadas por resina y solubles en aceite (Beckacit 100 y 130, de la casa Reichhold Chemie AG., Hamburgo) y las resinas de ácido maleico modificadas y solubles en aceite (Beckacit K 60, K 105, K 115 y K 125, de la casa Reichhold Chemie AG., Hamburgo), las resinas aldehídicas y cetónicas, las resinas de fenolformaldehído, las resinas de urea-formaldehído o melamina-formaldehído, y además las superpoliamidas, como la polihexametilenadipinamida y el Rilsan, así como los policarbonatos y las resinas de poliformal.
- Como colorantes metalizados cabe mencionar sobre todo los compuestos complejos metalizados de colorante azoico, en particular los colorantes monoazoicos cromados o cobaltados. Entran en consideración tanto los complejos cobálticos y crómicos de los colorantes o,o'-dihidroxi monoazoicos o de los colorantes o-hidroxi-o'-aminomonoazoicos como los compuestos complejos de cromo que presentan en enlace complejo

282912



5. colorantes o-carboxi-o'-hidroximonoazoicos. Los colorantes metalizados pueden estar exentos de grupos sulfónicos y de grupos carboxílicos, pero pueden presentar los más diversos substituyentes no ionógenos, como átomos de cloro o grupos nítricos, alquílicos, alcóxicos, alquilsulfóxidos o alquilsulfónicos. Entran en consideración no solamente los complejos metálicos puros, sino también sus productos de reacción con aminas incoloras o coloreadas o con componentes complejos incoloros, como el ácido salicílico, la oxiquinolima y análogos.
10. Los complejos metálicos utilizables según este invento son conocidos en su mayor parte y pueden prepararse por métodos ya corrientes (véanse, por ejemplo, las patentes francesas 1 030 656 (caso 2671), 1 074 562 (caso 2867), 1 061 329 (caso 2871), 1 061 365 (caso 2872), 1 067 470/1 067 449 (caso 2912), 1 085 262 (caso 3031), 1 098 830 (caso 3100), 1 148 147 (caso 3409), 1 208 532 (caso 3805), 1 264 391 (caso 4343), (caso 4900). Igualmente pueden emplearse compuestos metálicos complejos de colorantes de otras clases.
20. La reacción según este invento de los colorantes metalizados con las materias sintéticas de peso molecular elevado que se han mencionado puede efectuarse después de la preparación del colorante o, de conveniencia, ya durante ella, si la preparación se efectúa en medio acuoso. Es ventajoso agregar al medio acuoso de producción de los preparados colorantes de este invento una substancia que presente, respecto a las materias sintéticas sólidas que se han de emplear, acción imbibidora y/o por lo menos en parte disolvente, como por ejemplo cetonas o alcoholes (alcohol etílico o isopropílico, glicol, éster monometílico de etilenglicol, tolueno, acetona, éster etílico de ácido acético y análogos).
- 25.
- 30.



282912

Las materias sintéticas de peso molecular elevado se añaden por lo general en forma pulverizada, granulada u otra forma fina. La cantidad de la materia sintéticas que se ha de emplear según este invento puede variarse libremente,

5. pero es conveniente elegirla tal que los preparados colorantes que se originen no estén demasiado diluidos por material incoloro. Por 1 parte de colorante se pueden emplear hasta 4 partes de materia sintéticas, pero con 0,9 a 1,5 partes aproximadamente se obtienen los preparados más valiosos en el aspecto técnico.
- 10.

La reacción según este invento de las materias sintéticas sólidas de peso molecular elevado, o respectivamente resinas, con los colorantes metalizados puede efectuarse en recipiente abierto o bajo presión de 50 a 120°.

15. Aparte de la presencia en el medio reaccional de las materias sintéticas mencionadas, la metalización se desarrolla por lo demás con los agentes cesionarios de metal ya de sí corrientes, verbigracia los compuestos cobálticos o crómicos como el acetato de cromo o el sulfato de cromo o compuestos
20. complejos de ácidos hidroxicarboxílicos o dicarboxílicos alifáticos y compuestos crómicos de ácidos o-hidroxicarboxílicos aromáticos que contienen el metal en enlace complejo. Como ejemplos de ácidos hidroxicarboxílicos y dicarboxílicos alifáticos cabe mencionar, entre otros, el ácido oxálico, el
25. ácido láctico, el ácido glicólico, el ácido cítrico, y en particular, el ácido tartárico; mientras que de los ácidos o-hidroxicarboxílicos aromáticos merecen mención, por ejemplo, los de la serie bencénica, como el ácido 4-, 5- o 6-metil-1-hidroxibencen-2-carboxílico y, sobre todo, el ácido
30. 1-hidroxibencen-2-carboxílico, sin otra substitución.



282912

Como agentes cesionarios de cobalto, pueden emplearse también compuestos simples del cobalto bivalente, como el sulfato o el acetato de cobalto.

5. Después de la metalización, los preparados originados de compuestos metálicos, complejos de colorante con materias sintéticas sólidas de peso molecular elevado pueden aislarse fácilmente por filtración y eventualmente, para eximirlos todavía más de los electrolitos, lavarse con agua y secarse.

10. Los preparados colorantes de compuestos metálicos complejos de colorante con materias sintéticas de peso molecular elevado, por lo general termoplásticas, que son escasos en electrolitos o están prácticamente exentos de electrolitos y que se obtienen por el procedimiento aquí expuesto, son nuevos.

15. Se disuelven en los disolventes orgánicos y son aptos para teñir resinas naturales o artificiales, ceras, barnices y masas plásticas, por ejemplo a base de cloruro o acetato de polivinilo; así, sirven para teñir durante la hilatura fibras totalmente sintéticas y para teñir polímeros naturales o sintéticos, como las superpoliamidas y los superpoliuretanos, lo mismo que para estampar diversos materiales, por ejemplo el papel.

20. Los preparados obtenidos según este invento no dejan residuos en las masas para hilar y se disuelven con facilidad en ellas también presentan excelente valor filtrante. Tienen empleo como colorantes para las tintas de bolígrafo y en la flexografía.

25. En los ejemplos que siguen, las partes significan, en tanto no se indique otra cosa, partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas están expresadas en grados centígrados. Entre partes en peso y volúmenes existe la misma relación que entre el gramo y el centímetro cúbico.

30.



282912

EJEMPLO 1.

- Se suspenden en 280 partes de agua y 500 partes de alcohol etílico 35,3 partes del colorante a base de 4,6-dinitro-2-amino-1-hidroxibenceno diazoado y 2-aminonaftalina.
5. Después de añadir 30 partes de solución de hidróxido sódico al 15%, 100 partes de una solución de cobalto y ácido tartárico que contiene por litro 29,5 gramos de cobalto y 75 gramos de ácido tartárico, 30 partes de acetato sódico cristalizado y 30 partes de polimerizado mixto de acetato de vinilo y cloruro de vinilo (Rhodopas AK, de la casa Rhône-Poulenc, París),
10. se calienta durante una hora en reflujo. A continuación se separa por destilación el alcohol etílico y se filtra la mezcla reaccional. Se lava con agua la torta del filtro y se seca. El preparado colorante obtenido constituye un polvo negro verduzco, que se disuelve en acetona dando coloración verde oscura.
- 15.

EJEMPLO 2.

- Se suspenden en 300 partes de agua y 200 partes de alcohol isopropílico 34,3 partes del colorante a base de 1-hidroxí-2-aminobencen-4-sulfonamida diazoado y 2-hidroxinaftalina.
20. Después de añadir 100 partes de una solución de acetato de cobalto que contiene por litro 29,5 gramos de cobalto, 20 partes de acetato sódico cristalizado y 40 partes de resina de maleinato (Beckacit K 60, de la Reichhold Chemie AG., Hamburgo),
25. se calienta la mezcla durante 30 minutos a temperatura de ebullición. Seguidamente se acaba como en el ejemplo 1. Se obtiene un preparado colorante rojo parduzco, que se disuelve fácilmente en metilglicol dando coloración roja azulada.
30. da.



282312

EJEMPLO 3.

- 17 partes del colorante a base de 4-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno diazoado y 1-fenil-3-metil-pirazolona-5 se deslien en agitación en 500 partes de agua, 5 partes de una solución de hidróxido sódico al 30% y 65 partes de una solución de salicilato de cromo que contiene 1,3 partes de cromo, y se hierve en reflujo durante dos horas. Terminada la metalización, se añaden 5 partes de ácido acético al 40%, 30 partes de Beckacit K 110 (resina de maleinato de la Reichhold Chemie AG., Hamburgo) y 200 partes de alcohol butílico secundario, y el conjunto se agita en reflujo durante 1 hora. A continuación se separa el alcohol por destilación y se filtra. El preparado colorante, una vez seco, constituye un granulado fino, pardo, que se disuelve en acetato de butilo dando color anaranjado.

EJEMPLO 4.

- Se suspenden en 200 partes de agua y 200 partes de alcohol isopropílico 34 partes del colorante a base de 4-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno diazoado y 1-fenil-3-metil-pirazolona-5-. Después de añadir 30 partes de solución de hidróxido sódico al 15%, 100 partes de una solución de cobalto y ácido tartárico que contiene por litro 29,5 gramos de cobalto y 75 gramos de ácido tartárico, y 40 partes del producto de condensación de ciclohexanona y formaldehído (resina sintética AFS de la casa Bayer, de Leverkusen), se agita durante 2 horas en reflujo. Seguidamente se acaba como en el ejemplo 1. Se obtiene un preparado colorante amarillopardusco, que se disuelve con facilidad en acetato de butilo dando coloración amarilloanaranjada.



292012

EJEMPLO 5.

Se suspenden en 200 partes de agua y 200 de alcohol isopropílico 34,2 partes del colorante a base de 4-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno diazoado y anilida de ácido aceto acético. Después de añadir 100 partes de una solución de acetato de cobalto que contiene por litro 29½ gramos de cobalto, 9 partes de una solución de hidróxido sódico al 15% y 40 partes de un polimerizado mixto de acetato de vinilo y cloruro de vinilo (Vinylite VMCH, de la Union Carbide, De Nueva York), se agita en reflujo durante una hora. El acabo se efectúa como en el ejemplo 1. Se obtiene un preparado tintóreo amarillopardusco, que se disuelve fácilmente en metilenglicol dando coloración amarilla.

15.

Formulación para teñir:

Se disuelve en 100 partes de metil-etil-cetona 1 parte del colorante anterior y se mezcla la solución con 100 partes de un barniz de copolímero de vinilo, constituido por 18 partes de Vinylite VMCH, de la Union Carbide, de Nueva York, 2 partes de ftalato de dioctilo, 1 parte de estabilizador Advastab 52 (de la Deutsche Advance GmbH., de Marienberg b. Bensheim), 40 partes de metil-etil-cetona y 40 partes de metilbenceno. Este barniz amarillo se pueden convertir en películas y láminas transparentes.

25.

EJEMPLO 6.

Se deslien por agitación 17 partes del colorante a base de 4-cloro-2-amino-1-hidroxibenceno diazoado y 1-(4'-metil-fenil)-3-metil-5-pirazolona en 200 partes de una solución al 20% de acetato sódico y se añaden 50

30.

282912

28



partes de una solución de acetato de cobalto que contiene 1,47 partes de cobalto. Luego se mezcla con una solución de 25 partes de Phtalopal (BASF), que es una resina de ácido ftálico y pentaeritrita, en 200 partes de alcohol isopropílico y se agita durante una hora en reflujo. El acabado se efectúa como en los demás Ejemplos. Se obtiene un preparado tintóreo pardo, que se disuelve en alcohol etílico dando coloración rojoanaranjada.

10. EJEMPLO 7.

Se disuelven en 200 partes de alcohol n-propílico 20 partes de acetato de polivinilo y se mezcla la solución con una suspensión de 18,5 partes del colorante a base de 4-nitro-6-cloro-2-amino-1-hidroxibenceno diazado y 1-fenil-3-metil-5-pirazolona, 150 partes de agua, y 50 partes de una solución de acetato de cobalto que contiene 1,48 gramos de cobalto y 10 partes de acetato sódico. Después de una hora de agitación en reflujo, se diluye con 200 partes de agua y se separa el alcohol por destilación. La fusión que se obtiene se seca y se pulveriza. El preparado tintóreo así obtenido constituye un polvo pardo oscuro, que se disuelve en éster etílico de ácido acético dando coloración amarilloanaranjada.

25. EJEMPLO 8.

Se agitan en reflujo durante una hora 20 partes del complejo cobáltico del colorante a base de 4-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno diazado y anilida de ácido acético, 20 partes de etilcelulosa N-22 (de la Hercules Powder, de Wilmington, Estados Unidos) y 400 partes de alcohol n-pro-



282912

pílico al 50%. Después de diluir con 200 partes de agua, se separa el alcohol por destilación y se separa por filtración el residuo. El preparado colorante seco constituye un polvo amarillo obscuro, que se disuelve en metil-etil-cetona dando coloración amarilla.

5.

Si en el proceso que se ha descrito se reemplaza la etilcelulosa por una resina de éster abietínico (Staybelite) o una resina de ciclohexanona-formaldehído (resina AFS), se obtienen preparados colorantes con análogas propiedades de solubilidad.

10.

EJEMPLO 9.

Se imbibien previamente en 200 partes de éster etílico de ácido acético 20 partes de cloruro de polivinilo tipo G (Lonza) en polvo y a continuación se mezclan con una suspensión de 12 partes del colorante a base de 4-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno diazoado y anilida de ácido acetoacético en 150 partes de agua, y 50 partes de una solución de acetato de cobalto que contiene 1,48 gramos de cobalto y 20 partes de acetato sódico. Se agita la masa en reflujo durante una hora, se la diluye luego con 200 partes de agua y se separa por destilación el éster etílico de ácido acético. El preparado colorante obtenido, de color amarillopardusco, puede elaborarse en forma de láminas amarillas.

15.

20.

25.

EJEMPLO 10.

Se disuelven en 200 partes de éster etílico de ácido acético 20 partes de resina de metacrilato de metilo granulada, marca Lucite (de la Du Pont, de Wilmington,

30.



282012

Estados Unidos), y se añade a esta solución una suspensión acuosa de 20 partes de la sal rodámica del colorante que contiene complejo de cromo 1:2 a base de 4-cloro-2-amino-1-hidroxi-bencen-5-sulfonamida diazoada y 1-fenil-3-metil-5-pirazolona en 150 partes de agua. Después de 30 minutos de agitación en reflujo, se diluye con 250 partes de agua y se separa el éster por destilación con vapor de agua. Se filtra el preparado colorante y se le seca.

Este preparado colorante puede elaborarse directamente en la extrusora y proporciona piezas de moldeo transparentes y de color rojo brillante.

EJEMPLO 11.

Se deslién por agitación, en 250 partes de alcohol butílico secundario al 50%, 17,5 partes del colorante a base de ácido 2-aminobencen-1-carboxílico diazoado y 1-(2'-metil-fenil)-3-metil-5-pirazolona. Después de añadir 100 partes de una solución de acetato de cromo que contiene 2,6 gramos de cromo, se hierve en reflujo durante 24 horas, se añade a continuación una suspensión de 55 partes de un polimerizado mixto de acetato de vinilo y cloruro de polivinilo (Rhodopas AX, de la Rhône-Poulenc, de París) y se agita en reflujo durante una hora más. Seguidamente se separa el alcohol por destilación, con lo que se obtiene un preparado colorante pardoamarillento que se disuelve en metilglicol dando coloración amarilla.

EJEMPLO 12.

Se deslién en 200 partes de metilbenceno, por agitación durante 12 horas, 20 partes de cloruro de polivinilo tipo G(Lonza) en polvo y seguidamente se añade

30.



282912

- una suspensión de 15 partes del complejo crómico del colorante a base de ácido 2-aminobencen-1-carboxílico diazoado y 1-(2'-metil-fenil)-3-metil-5-pirazolona en 200 partes de agua. El conjunto se agita en reflujo durante tres horas y luego se expulsa el metilbenceno por insuflación de vapor de agua. Queda un preparado colorante granulado, de color amarillo pardusco, que se pueden elaborar en láminas amarillas, transparentes.
- 5.
10. EJEMPLO 13.
Se deslién en 200 partes de una solución al 10% de acetato sódico, por agitación, 31,5 partes del colorante a base de 4'-cloro-2-amino-1-hidroxi-azobenceno y 1-fenil-3-metil-5-pirazolona. Se añaden a ello 100 partes de una solución de acetato de cobalto que contiene por litro 29,5 gramos de cobalto y 200 partes de alcohol propílico normal y se agita durante una hora en reflujo. Después de añadir 25 partes de éster de Staybelite n° 10 (de la Hercules Powder, Wilmington, Estados Unidos), se agita otra vez una hora en reflujo, y a continuación se separa por destilación el alcohol y se filtra. Se obtiene un preparado colorante pardo obscuro, que se disuelve en alcohol dando coloración pardoamarillenta.
- 15.
- 20.
25. EJEMPLO 14.
Se suspenden en 200 partes de una solución de acetato sódico al 10% 19 partes del colorante a base de 6-nitro-4-cloro-2-amino-1-hidroxi benceno diazoado y 1-(4'-metil-fenil)-3-metil-5-pirazolona y se añaden a la suspensión 50 partes de una solución de acetato de cobalto
- 30.



282912

que contiene 1,48 partes de cobalto. Seguidamente se mezcla con una solución de 25 partes de poliestireno (Monsanto Cristal 106) en 150 partes de éster etílico del ácido acético y se agita en reflujo durante una hora. Luego se separa el éster por destilación y se filtra el preparado colorante. Este constituye un polvo de color pardorrojizo, que se disuelve en éster butílico de ácido acético dando coloración pardosanarajada.

10. EJEMPLO 15.

En 200 partes de una solución al 10% de acetato sódico y 50 partes de una solución de acetato de cobalto que contiene 1,48 partes de cobalto se suspenden 17 partes del colorante a base de 6-nitro-4-cloro-2-amino-

15. 1-hidroxibenceno diazoado y 2-hidroxinaftalina y se mezcla esta suspensión con una solución de 25 partes de caucho clorado (Tornesit) en 200 partes de éster etílico del ácido acético. Se prosigue como en el ejemplo 14 y se obtiene así un preparado colorante pardoviolado, que se

20. disuelve en éster butílico de ácido acético dando coloración rojo azulada.

EJEMPLO 16.

25. 20 partes del complejo cobáltico del colorante a base de 4-floro-2-amino-1-hidroxibenceno diazoado y anilida del ácido 2-hidroxi-3-naftoico se deslien por agitación con 200 partes de agua, en forma de una pasta al 15-20% (torta del filtro), y se mezclan con una solución de 25 partes de Uformite QR 336 (de la Röhm & Haas), que

30. es una resina de benzoguanina, en 200 partes de éster etílico del ácido acético. Se agita el conjunto en reflujo



28 NOV

282912

durante una hora y a continuación se separa por destilación el éster. Se obtiene un preparado colorante violado pardusco, que se disuelve en alcohol etílico dando coloración violadorrojiza.

- . -



NOTA

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las demandas de patentes suizas N° 13900/61 del 29 de noviembre de 1.961 y N° 12742/62 del 30 de octubre de 1.962, existiendo en ambas unidad de invención.

5. 1.962, existiendo en ambas unidad de invención.

10. 1. Procedimiento para producir preparados colorantes, en forma sólida, escasos en electrolitos, caracterizado por el hecho de que se tratan en medio acuoso colorantes orgánicos, metalizados, con materias sintéticas de peso molecular elevado, insolubles en agua y sólidas a la temperatura ambiente, que presentan poder de disolución para los complejos metálicos de colorante.

15. 2. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la reacción de compuestos complejos metálicos de colorantes azoicos con termoplásticos se efectúa en presencia de un inhibidor.

20. 3. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que el tratamiento se lleva a cabo durante la producción de los complejos.

25. 4. Procedimiento conforme a lo definido en una de



282912

- las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que en concepto de colorantes metalizados se emplean compuestos complejos 1:2-crómicos o cobálticos de colorantes o-hidroxil-o'-amino- u o,o'-dihidroximonoazoicos carentes de grupos sulfónicos o carboxílicos.
5. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 4, caracterizado por el hecho de que en concepto de materias sintéticas se emplean resinas fenólicas.
10. Procedimiento conforme a lo definido en una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que se emplean resinas vínicas, en particular polímeros y copolímeros de acetato de vinilo y/o cloruro de vinilo.
15. Procedimiento conforme a lo definido en una de las reivindicaciones 2 a 6, caracterizado por el hecho de que en concepto de agentes imbibidores se emplean alcoholes alifáticos.
20. Procedimiento conforme a lo definido en una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por el hecho de que se emplea menos de 4 veces más materia sintética que colorante.
- 25.



282912

9. Procedimiento para producir preparados colorantes.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 18 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 28 de noviembre de 1.962.

CIBA SOCIETE ANONYME.

p. a.

JAIIME ISERN MIRALLES

P P