



Case 5864/E

336374

P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

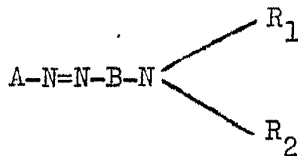
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES AZOICOS INSOLUBLES EN AGUA", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha descubierto que se llega a valiosos colorantes azoicos insolubles en agua, carentes de grupos ácidos hidrosolubilizantes y en particular de grupos de ácido sulfónico y de ácido carboxílico, de la fórmula

5.



en la que

A significa el radical de un componente diazoico;



336374

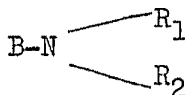
B significa un radical bencénico o naftalínico en el que el grupo amínico y el grupo azoico se hallan en posición para uno respecto a otro;
R₁ significa un radical alquílico que presenta un substituyente distinto de un grupo hidroxílico o alcoxílico; y

5.

R₂ significa un grupo alquilénico que está ligado a un radical piridínico,

si se copula una amina diazoada con una amina de la fórmula

10.



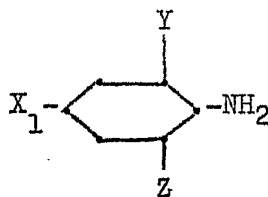
en la que

15.

B significa un radical bencénico o naftalínico que presenta en posición para respecto al grupo amínico un átomo de hidrógeno reemplazable.

En calidad de componentes diazoicos se emplean de preferencia aminobencenos, en particular los de la fórmula

20.





336374

en la que

- X_1 significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo cianógeno, carboalcoxílico, alquil-sulfonílico, fenilazoico o nitro;
5. Y significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo nitro, alquílico, alcoxílico, trifluorometílico, carboalcoxílico o cianógeno; y
- Z significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, y por otra parte uno por lo menos de los
10. radicales
- X_1 e Y significa un grupo nitro, carboalcoxílico, cianógeno, alquilsulfonílico o fenilazoico.
- A título de ejemplos cabe mencionar las aminas siguientes:
15. el 1-amino-4-clorobenceno,
el 1-amino-4-bromobenceno,
el 1-amino-4-metilbenceno,
el 1-amino-4-nitrobenceno,
el 1-amino-cianobenceno,
20. el 1-amino-2,5-dicianobenceno,
el 1-amino-4-carboalcoxibenceno,
el 1-amino-2,4-diclorobenceno,
el 1-amino-2,4-dibromobenceno,
el 1-amino-2-metil-4-clorobenceno,
25. el 1-amino-2-trifluorometil-4-clorobenceno,



336374

- el 1-amino-2-ciano-4-clorobenceno,
- el 1-amino-2-ciano-4-nitrobenceno,
- el 1-amino-2-carbometoxi-4-clorobenceno,
- el 1-amino-2-carbometoxi-4-nitrobenceno,
- 5. el 1-amino-2-cloro-4-cianobenceno,
- el 1-amino-2-cloro-4-nitrobenceno,
- el 1-amino-2-cloro-4-carboetoxibenceno,
- el 1-amino-2,4-dinitrobenceno,
- el 1-amino-2,4-dicianobenceno,
- 10. el 1-amino-2,6-dicloro-4-cianobenceno,
- el 1-amino-2,6-dicloro-4-nitrobenceno,
- el 1-amino-2,4-diciano-6-clorobenceno y
- el 1-amino-2,4-dinitro-6-clorobenceno.

De la serie de los componentes diazoicos hete-
15. rocíclicos cabe citar a título de ejemplos los 2-aminotiazoles, o en particular los 2-aminobenzotiazoles, como:

- el 2-aminotiazol,
- el 2-amino-5-nitrotiazol,
- el 2-amino-5-cianotiazol,
- 20. el 2-amino-4-metil-nitrotiazol,
- el 2-amino-4-metiltiazol,
- el 2-amino-4-feniltiazol,
- el 2-amino-4-(4'-cloro)-feniltiazol,
- el 2-amino-4-(4'-nitro)-feniltiazol,
- el 2-aminobenzotiazol,



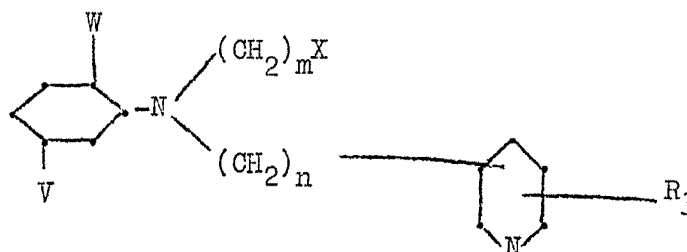
336374

el 2-amino-6-metilbenzotiazol,
el 2-amino-6-metoxibenzotiazol,
el 2-amino-6-clorobenzotiazol,
el 2-amino-6-nitrobenzotiazol

5. y asimismo

el 2-amino-1,3,4-tiadiazol,
el 2-amino-1,3,5-tiadiazol y
el 2-amino-4-fenil-1,3,5-tiadiazol.

Los componentes azoicos corresponden preferen-
10. temente a la fórmula



15. en la que

V significa un átomo de hidrógeno o de halógeno
o un grupo alquílico, alcoxílico o acilamínico;

W significa un átomo de hidrógeno o un grupo
alquílico o alcoxílico;

20. R_3 significa un átomo de hidrógeno o un grupo alquílico



336374

alquílico;

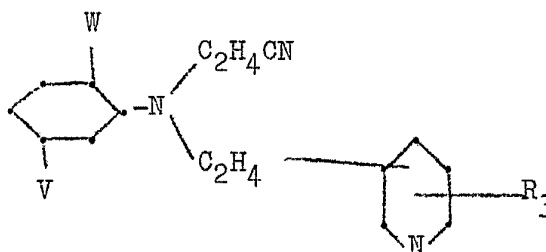
X significa un grupo cianógeno, carboalcoxílico, aciloxílico, acílico o fenílico;

m y n significan números por valor de 1 a 4;

5. y el anillo piridínico está ligado preferentemente en posición 3 al grupo alquilénico.

Particular interés ofrecen los componentes azoicos de la fórmula

10.

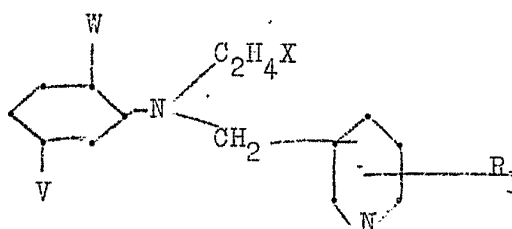


15. en la que

V, W y R₃ tienen el significado que ya se ha expuesto y el anillo pirínico está ligado preferentemente en posición 3 al grupo alquilénico.

Igualmente presentan interés particular los

20. componentes azoicos de la fórmula





336374

en la que

X, V, W y R₃ tienen el significado ya expuesto.

A título de ejemplos cabe señalar:

5. la N-cianoetil-N-alfa-piridiletíl-anilina,
la N-cianoetil-N-alfa-piridilmotíl-anilina,
la N-cianoetil-N-gamma-piridiletíl-anilina,
la N-cianoetil-N-5'-metil-2'-piridiletíl-anilina
la N-cianoetil-N-alfa-piridiletíl-3-metil-anilina,
la N-cianoetil-N-alfa-piridiletíl-3-cloro-anilina,
10. la N-cianoetil-N-alfa-piridiletíl-3-metil-5-metoxi-
anilina y
la N-cianoetil-N-alfa-piridiletíl-3-acetamino-5-metoxi-
anilina.

La diazoación de dichos componentes diazoicos

15. pueden efectuarse por métodos ya conocidos; por ejemplo, con ayuda de ácido mineral (en particular, ácido clorhídrico) y nitrito sódico.

La copulación puede igualmente efectuarse de manera ya conocida; por ejemplo, en medio ácido hasta alca-

20. lino, eventualmente en presencia de acetato sódico o sustancias amortiguadoras semejantes que afectan a la rapidez de copulación, o de catalizadores, como por ejemplo piridina o, respectivamente, sus sales.

Realizada la reacción de copulación, los co-

25. lorantes formados pueden separarse de la mezcla de copula-

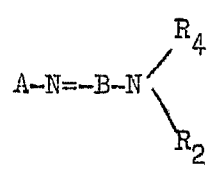


336374

ción (por ejemplo, filtrándola) porque son prácticamente insolubles en agua.

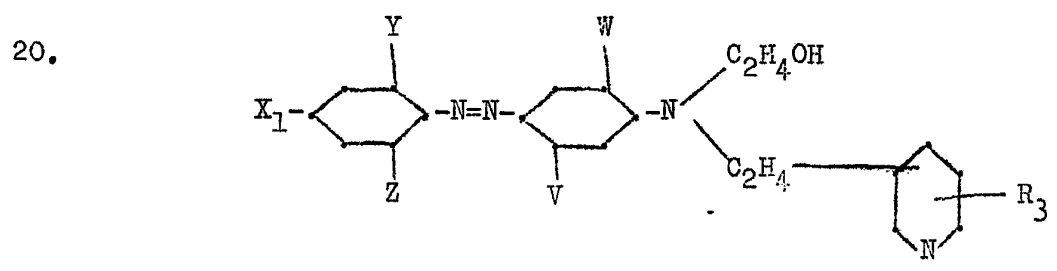
En lugar de un componente diazoico homogéneo puede emplearse también una mezcla de dos o más de los componentes diazoicos según este invento; y en lugar de un componente azoico homogéneo, puede emplearse una mezcla de dos o más de los componentes azoicos según este invento.

Según una forma modificada de realización, se llega a los nuevos colorantes si se trata con agentes acilantes un colorante azoico insoluble en agua de la fórmula



en la que

15. A, B y R_2 tienen el significado ya expuesto, mientras que R_4 significa un grupo hidroxialquílico, y en particular con uno de la fórmula





336374

en la que

X_1 , Y, Z, V, W y R_3 tienen el significado ya expuesto.

En calidad de agentes acilantes cabe señalar particularmente los haluros o los anhídridos de ácidos carboxílicos alifáticos inferiores; por ejemplo, del ácido acético, del ácido propiónico o del ácido butírico. La acilación se lleva a cabo de conveniencia en caliente, con un disolvente orgánico.

Los nuevos colorantes monoazoicos, después de puestos en una forma de dispersión fina, se prestan admirablemente para teñir y estampar las fibras sintéticas, por ejemplo las de acetato de celulosa y en particular las de poliésteres aromáticos, con tonos anaranjados hasta rojos, de excelente solidez a la luz y a la sublimación. Sorprendentemente, se obtienen también tinturas vicas y muy sólidas a la luz sobre las fibras de poliacrilonitrilo,

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.



336374

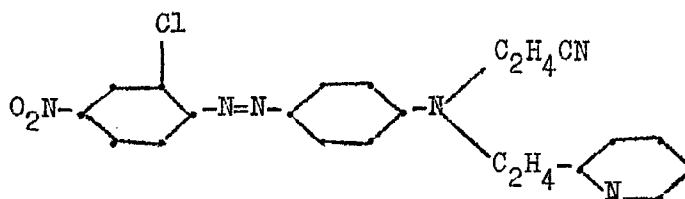
EJEMPLO 1

Se disuelven en 7,2 partes de ácido acético glacial 7,3 partes de N-beta-cianoetil-anilina y, a 80°, se instilan en la solución 10,5 partes de 2-vinilpiridina. A 5. continuación se agita la mezcla durante unas 20 horas a temperatura de 80 a 90°.

Se disuelven en 100 partes de ácido acético glacial 8,62 partes de 2-cloro-4-nitroanilina y se vierte esta solución en 200 partes de hielo y 17 partes de ácido 10. clorhídrico concentrado. Se diazoa la suspensión con 12,5 volúmenes de solución de nitrito sódico y la solución diazoica se instila, a temperatura de 0 a 5°, en la solución de N-beta-cianoetil-N-2,2'-piridiletlanilina obtenida según el primer párrafo. Se ajusta la mezcla de copulación a 15. neutralidad congo con solución de acetato sódico y al cabo de algún tiempo se separa por filtración el colorante precipitado. Se suspende en agua la torta del filtro, se la alcaliniza ligeramente con solución de carbonato sódico, se agita, se vuelve a filtrar, se lava finalmente con agua 20. y se seca. El colorante obtenido, de la fórmula



336374



5. cristaliza en alcohol y tiene un punto de fusión de 133°.
En dispersión acuosa, tiñe las fibras de poliacrilonitrilo, de seda de acetato, de triacetato y de poliéster con tonos rojo escarlata de excelentes propiedades de solidez .

En la tabla que sigue se reseña una serie de

10. otros colorantes más que se obtienen si, ateniéndose a las indicaciones de este ejemplo, se diazoa el componente diazoico citado en la columna I y se le copula con el componente azoico citado en la columna II, La columna III señala el matiz de las fibras de poliéster/^{teñidas} con dichos colorantes.

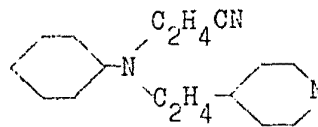
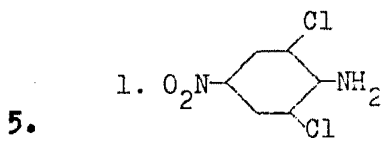


336374

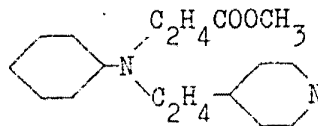
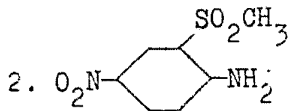
I
Componente diazoico

II
Componente azoico

III
Matiz

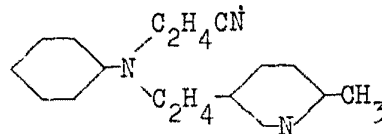
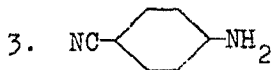


pardo
amarillento



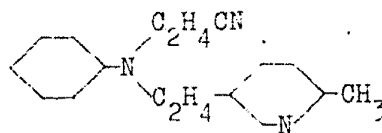
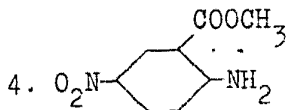
rojo

10.

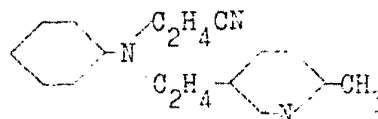
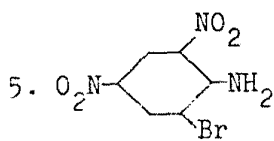


anaranjado

15.

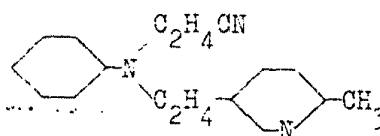
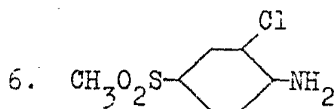


rojo



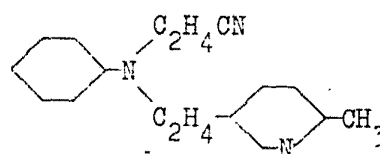
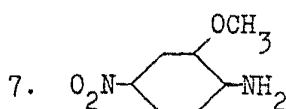
rubi

20.



anaranjado

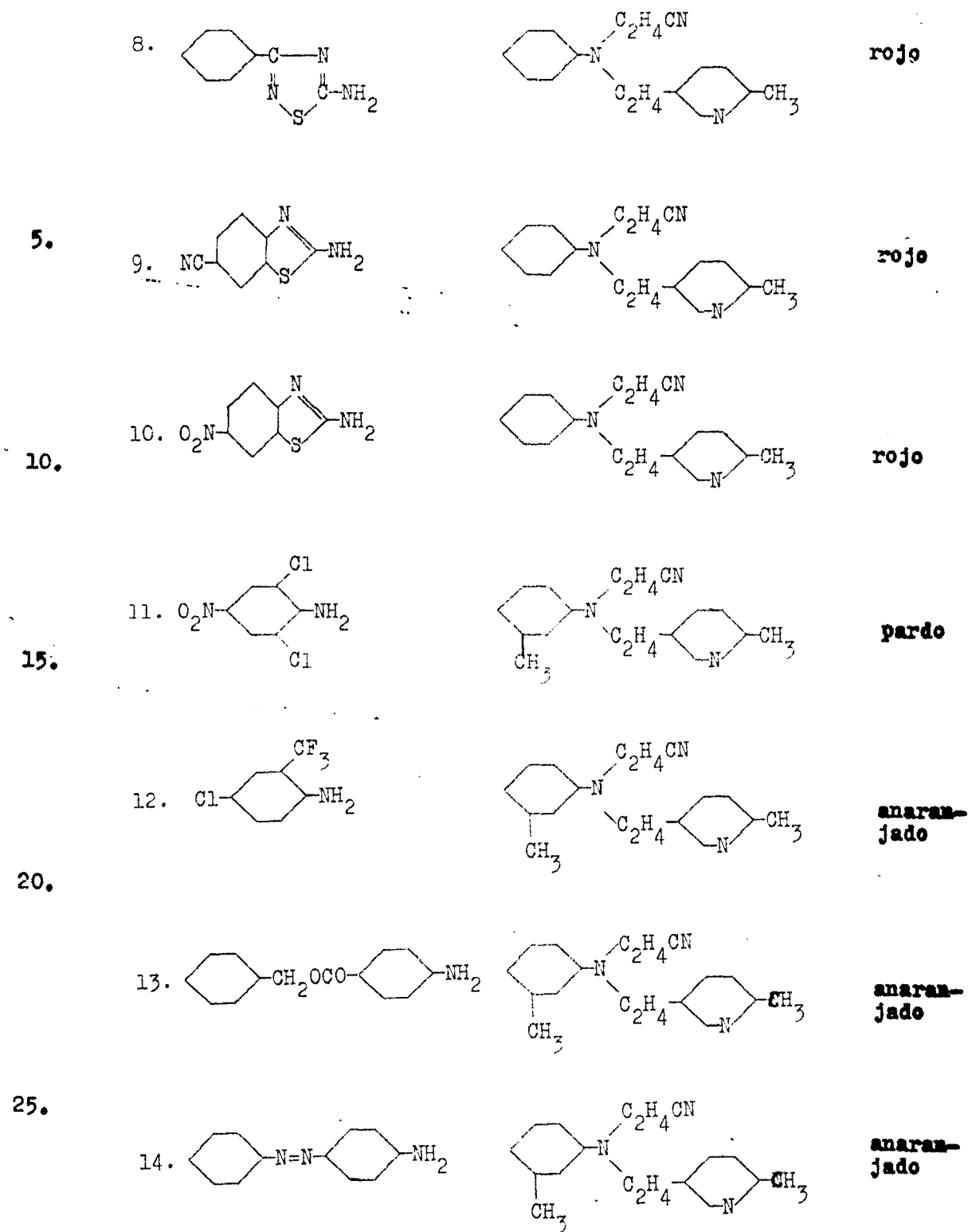
25.



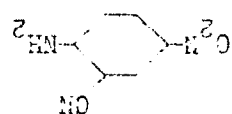
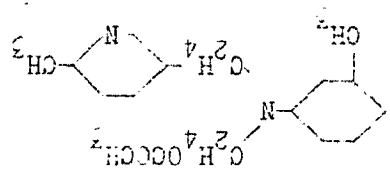
rojo



336374



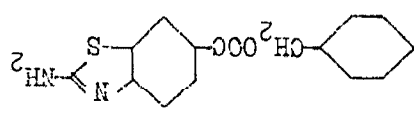
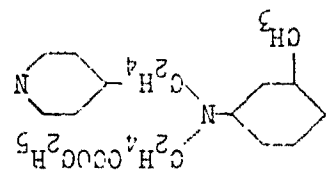
rojo
violetado



20.

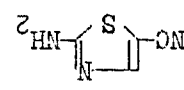
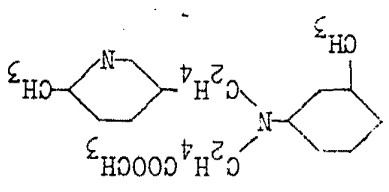
20.

rojo



19.

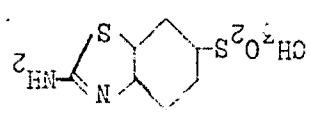
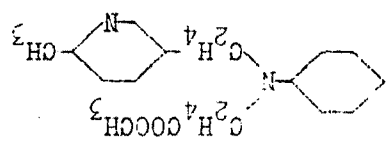
rojo
violetado



18.

15.

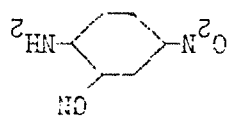
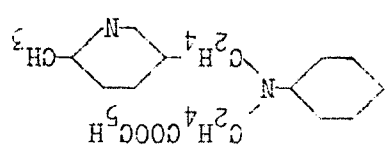
rojo
violetado



17.

10.

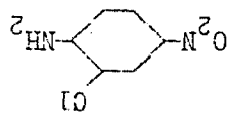
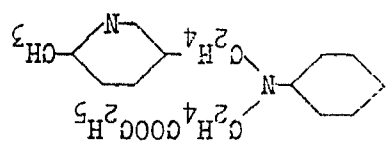
rojo
violetado



16.

5.

rojo



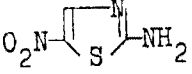
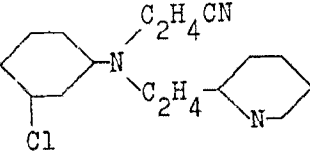

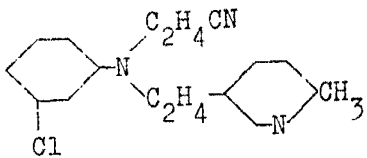
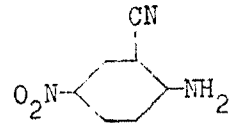
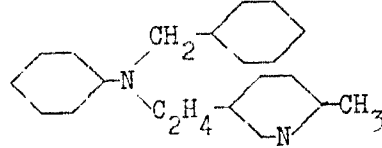
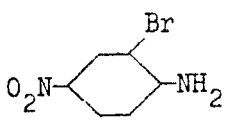
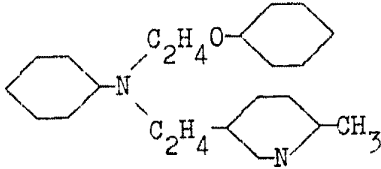
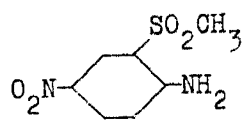
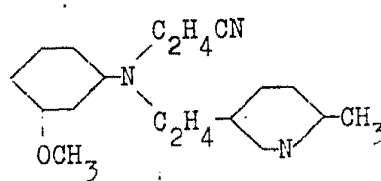
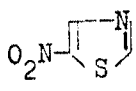
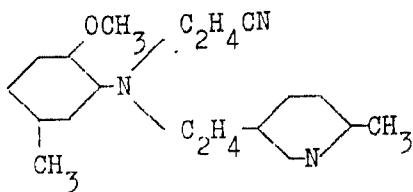
15.

336374




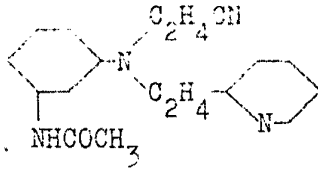
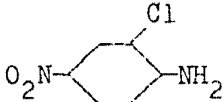
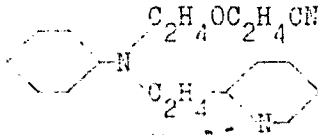
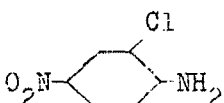
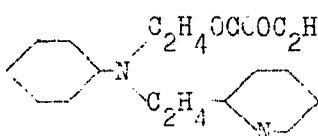

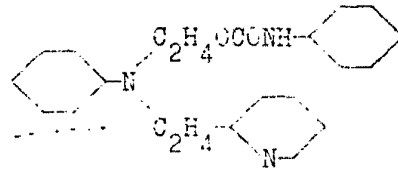
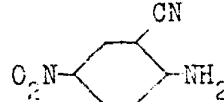
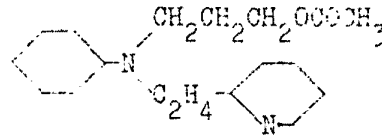
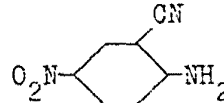
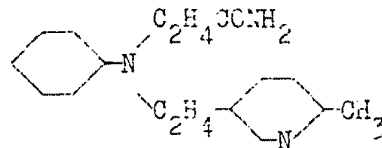


336374

21.   **violado**
5. 22.   **escarlata**
23.   **rubi**
10. 24.   **rojo**
15. 25.   **rojo violado**
26.   **azul tirando a rojo**



336374

27.   rojo
5. 28.   rojo
10. 29.   rojo
15. 30.   anaranjado
tirando
a rojo
31.   rubi
20. 32.   Burdeos



336374

Receta tintórea:

5. Se muele en húmedo 1 parte del colorante obtenido según el párrafo segundo de este ejemplo con 2 partes de una solución acuosa al 50 % de la sal sódica del ácido 1,1'-dinaftil-metan-2,2'-disulfónico y se seca.

10. Se agita este preparado colorante con 40 partes de una solución acuosa al 10% de la sal sódica del ácido N-bencil-mu-heptadecil-bencimidazol-disulfónico. Diluyendo con agua, se hace de esta preparación un baño tintóreo de 4000 partes. El pH de este baño se ajusta a 4 - 5 con ácido acético.

15. Se introduce en el baño, a 80°, 100 partes de un género limpio de fibra de poliacrilonitrilo, se aumenta la temperatura hasta 100° en el curso de media hora y se tiñe durante una hora a temperatura de ebullición. Después de tñir, se enfría despacio hasta 60°, se enjuaga a fondo el género fibroso y se le seca. Se obtiene una tintura viva rojo escarlata, de excelentes propiedades de solidez.

20. EJEMPLO 2

Se disuelven en 68 partes de monohidrato de ácido sulfúrico 3,5 partes de nitrito sódico, se introducen en la solución 8,15 partes de 1-amino-2-ciano-4-nitrobenceno y se agita bien. Al cabo de algún tiempo se vierte la solu-



336374

- ción en 300 partes de agua helada. La solución diazoica así obtenida se añade a la solución de N-beta-cianoetil-N-2,2'-piridiletilanilina obtenida según el Ejemplo 1, párrafo primero. Se ajusta la mezcla de copulación a neutralidad con solución de acetato sódico y una vez terminada la copulación se separa por succión el colorante precipitado. Se suspende en agua la torta del filtro, se alcaliniza ligeramente la suspensión con solución de carbonato sódico, se agita, se vuelve a filtrar, se lava finalmente con agua y se seca. El colorante cristaliza en alcohol. Tíñe las fibras de poliéster, de poliacrilonitrilo y de seda de acetato con tonos rojos de muy buenas propiedades de solidez.
- 5.
- 10.

EJEMPLO 3

15. A temperatura de 0 a 10°, se diluyen 7,6 partes de nitrito sódico en 90 partes de ácido sulfúrico concentrado y a continuación se calienta la mezcla a 65° hasta que todo está disuelto, se enfría hasta 0° y se instilan 100 volúmenes de una mezcla de ácido acético glacial y ácido propiónico en la relación de 6:1. En la solución obtenida
20. se instilan 14,5 partes de 5-nitro-2-aminotiazol, disueltas en 100 volúmenes de una mezcla de ácido acético glacial y ácido propiónico (6:1), y se prosigue la agitación de la



336374

- mezcla reaccional durante 3 horas, a temperatura de 5 a 10°.
- A esta solución diazoica se agregan en porciones 7,5 partes de urea, y la solución diazoica así obtenida se instala, a unos 5°, en una solución de 29,8 partes de N-carboetoxi-
5. etil-N-2,(4'-piridil)etilánilina en 20 partes de ácido acético glacial. Se ajusta la mezcla de copulación a neutralidad con solución de acetato sódico y al cabo de algún tiempo se separa por filtración el colorante precipitado. Se suspende en agua la torta del filtro, se alcaliniza ligeramente la suspensión con solución de carbonato sódico, se agita, se vuelve a filtrar, se lava finalmente
10. con agua y se seca. El colorante obtenido tiñe las fibras de poliéster, de poliacrilonitrilo y de seda de acetato con tonos violados de muy buenas propiedades de solidez
15. EJEMPLO 4

A una solución de 28,5 partes de p-cresidina y 35,7 partes de 5-vinil-2-metilpiridina se añaden en porciones, a unos 40°, 1,41 partes de sodio metálico. Se agita la mezcla reaccional a 95-100° durante tres horas, se enfría luego la mezcla y se la trata con 20 partes de alcohol. Al cabo de algún tiempo se diluye la mezcla con cloroformo y se la oxime de álcali lavándola con agua. Se concentra la solución clorofórmica y se destila el residuo



336374

en alto vacío. La 2-metoxi-5-metil-N-2'(6"-metil-3"-piridil)-etilnilina hierve a 158-161°/0,04 mm.

- 13,8 partes del producto descrito antes, 15,9 partes de acrilonitrilo y 2,5 partes de ácido acético glacial se calientan a 150-155° durante 18 horas. Se trata el producto de la reacción con 10 partes de anhídrido acético y se le agita a 120° durante una hora.

- Se diazoan como en el Ejemplo 2 6,15 partes de 1-amino-2-ciano-4-nitrobenceno y la solución diazoica se instila, a temperatura de 0 a 5°, en la solución, obtenida según el párrafo segundo, de 2-metoxi-5-metil-N-cianoacetil-N-2'(6"-metil-3"-piridil)-etilnilina. Se ajusta la mezcla de copulación a neutralidad con solución de acetato sódico y, una vez terminada la copulación, se separa por filtración el colorante precipitado. Se suspende en agua la torta del filtro, se alcaliniza ligeramente la suspensión con solución de carbonato sódico, se agita, se vuelve a filtrar, se lava finalmente con agua y se seca. El colorante obtenido tiñe las fibras de poliéster, de poli-acrilonitrilo, de triacetato y de seda de acetato con tonos violados de excelentes de solidez.

Receta tintórea:

Se muele en húmedo 1 parte del colorante obtenido según este ejemplo con 2 partes de una solución a-



336374

cuosa al 50% de sal sódica del ácido 1,1'-dinaftilmetan-2,2'-disulfónico y se seca..

5. Se agita esta proporción de colorante con 40 partes de una solución acuosa al 10 % de sal sódica del ácido N-bencil-mu-heptadecil-bencimidazol-disulfónico y se añaden 8 partes de sulfato amónico. Con esto se prepara, diluyendo con agua, un baño tintóreo de 4000 partes. El pH del baño se ajusta entre 5 y 6 con ácido fórmico.

10. A 50°, se introducen en el baño 100 partes de un género limpio de fibra de poliéster, se aumenta la temperatura en media hora hasta 130° y se tiñe a esta temperatura en recipiente cerrado, durante una hora. A continuación se enjuaga bien. Se obtiene una tintura violada viva, de excelentes propiedades de solidez.

15. EJEMPLO 5

20. Se disuelven en 136 partes de ácido sulfúrico concentrado 7 partes de nitrito sódico, se incorporan a la solución 20,5 partes de 4-amino-3-clorofenil-metilsulfona y se agita bien. Al cabo de algún tiempo, se vierte la solución en 600 partes de hielo y agua, y la solución diazoica así obtenida se añade a una solución de 25,6 partes de N-hidroxietil-N-2,2'-piridiletíl-m-toluidina en 20 partes de ácido acético glacial. Pasado algún tiempo se neutraliza



336374

la mezcla de copulación con solución de hidróxido sódico y, una vez terminada la copulación, se separa por filtración el colorante precipitado, se lava éste con agua y se le seca.

5. Se agitan a unos 120° durante 7 horas 23,6 partes del producto desecado, 25 partes de anhídrido acético y 25 partes de ácido acético glacial. Se enfría la mezcla reaccional, se la vierte en hielo y agua y se la neutraliza con solución de hidróxido sódico. Se separa por filtración el colorante precipitado, se le lava finalmente con agua y se le seca. Este colorante tiñe las fibras de poliacrilonitrilo, de poliéster y de seda de acetato, en dispersión acuosa, con tonos anaranjados que tiran al rojo, de muy buenas propiedades de solidez.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 6

- Se diazoan como en el Ejemplo 2 6,15 partes de 1-amino-2-ciano-4-nitrobenceno y la solución diazoica se añade, a temperatura de 0 a 5°, a una solución en ácido clorhídrico de 23,7 partes de N-cianoetil-N-(2-piridil)-metilanilina. Se ajusta la mezcla de copulación a neutralidad con solución de acetato sódico y, una vez terminada la copulación, se separa por filtración el colorante completamente precipitado, se le deslíe una vez más en agua,
- 20.



336374

se ajusta la dilución a alcalinidad de papel tornasol con solución de carbonato sódico y se le separa otra vez por filtración.

5. Este colorante tinte las fibras de poliéster, de poliacrilonitrilo, de acetato y de triacetato con tonos violados, de excelentes propiedades de solidez.

La N-cianoetil-N-(2-piridil)-metilanilina se obtiene por reacción de N-cianoetil-anilina con 2-cloropicolina.

10. En la tabla que sigue se reseña una serie de otros colorantes más que se obtienen si, ateniéndose a las indicaciones de este ejemplo, se diazoa el componente diazoico citado en la columna I y se le copula con el componente azoico citado en la columna II. La columna III indica
15. el matiz de las fibras de poliéster teñidas con estos colorantes.



Tabla

336374

	I	II	III
1.			violado
5.			violado
10.			rojo
15.			rojo
20.			rojo
			anaranjado

336374



	I	II	III
7.			anaranjado
5. 8.			anaranjado
10. 9.			violado
15. 10.			violado
11.			violado



336374

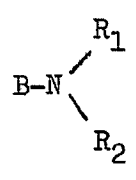
REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas núm. 1528/66 del 3 de Febrero de 1966 y 17633/66 del 9 de Diciembre de 1966.

5.

1. Procedimiento para la preparación de colorantes azoicos insolubles en agua, caracterizado por copularse una amina diazoada con una amina de la fórmula

10.



en la que

15.

B significa un radical bencénico o naftalínico que presenta en posición para respecto al grupo amínico un átomo de hidrógeno reemplazable;

R₁ significa un radical alquílico que presenta un sustituyente distinto de un grupo hidroxílico o alcoxílico; y

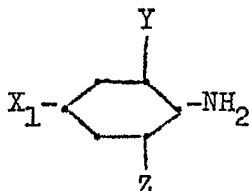
20.

R₂ significa un grupo alquilénico que está ligado a un radical piridínico.



2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse, en calidad de componente diazoico, un aminobenceno.

5. 3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por emplearse, en calidad de componente diazoico, una amina de la fórmula



en la que

15. X₁ significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo cianógeno, carboalcoxílico, alquil-sulfonílico, fenilazoico o nitro;
- Y significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo nitro, alquílico, alcoxílico, trifluorometílico, carboalcoxílico o cianógeno;
- y
20. Z significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, mientras que por otra parte uno por lo menos de los radicales



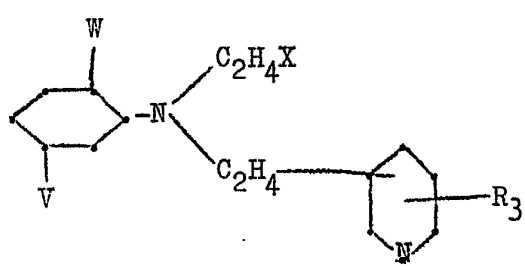
- 28 - 336374

X_1 e Y significa un grupo nitro, carboalcoxílico, cianógeno, alquilsulfonílico o fenilazoico,

4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por emplearse, en calidad de componente diazoico, una amina heterocíclica.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por emplearse, en calidad de componente de copulación, una amina de la fórmula

10.



en la que

15. X significa un grupo carboalcoxílico, aciloxílico, fenílico o, en particular, cianógeno;
- V significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo alquílico, alcoxílico o acilamínico;
- W significa un átomo de hidrógeno o un grupo alquílico o alcoxílico; y
20. R_3 significa un átomo de hidrógeno o un grupo alquílico,

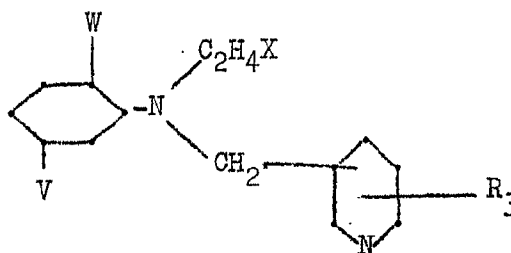


336374

en tanto que el anillo pirídínico está ligado preferentemente en posición 3 al grupo etilénico.

5. 6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por emplearse, en calidad de componente de copulación, una amina de la fórmula

10.



en la que

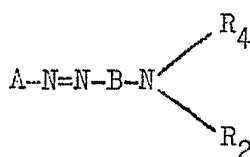
R₃, V, W y X tienen el significado expuesto antes.

15. 7. Procedimiento según la reivindicación 1, que en una alternativa de realización se caracteriza por tratarse con agentes acilantes un colorante azoico, insoluble en agua, de la fórmula



- 30 -

336374



5. en la que

A, B y R_2 tienen el significado ya expuesto,
mientras que

R_4 significa un grupo hidroxialquílico

8. Procedimiento para la preparación de colorantes azoicos insolubles en agua.

10.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 30 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 2 de Febrero 1967

p.a.

JAIME ISERN

Firmado: JOSE RODRIGUEZ