



CAS 6320/1+2/E

360722

C 09

B

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", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta solicitud se refiere a preparaciones de colorante que contienen:

5. 1) un colorante de dispersión carente de grupos sulfónicos y carboxílicos y protonado, a lo menos parcialmente, que presenta a lo menos un átomo de nitrógeno básico no cuaternario;
- 2) un emulgente no catiónico;
10. 3) una cantidad, a lo menos equivalente cuantitativamente a los átomos de nitrógeno básicos del colorante, de un ácido; y

**POOR
QUALITY**



- 4) eventualmente, un disolvente no protonable, miscible con el agua.

Los preparados de colorante aquí expuestos se presentan en forma de solución homogénea (en este caso, prácticamente todas las moléculas de colorante están protonadas) o en forma de dispersión de los colorantes (en cuyo caso las partículas de colorante forman micelas protonadas). Esta segunda modalidad de realización del invento puede lograrse por molturación húmeda en presencia de ácidos.

10. Por colorantes de dispersión se entienden colorantes exentos de grupos sulfónicos o carboxílicos, a la temperatura ambiente insolubles o difícilmente solubles en agua y que en dispersión acuosa prenden a las fibras totalmente sintéticas. No deben confundirse con los colorantes básicos que tienen átomos de nitrógeno cuaternarios y que por lo regular son solubles en agua caliente.
15. Una definición de los colorantes de dispersión se halla, por ejemplo, en la patente británica nº 1.070.928.

20. A título de fibras sintéticas que pueden teñirse con los preparados de colorante según este invento, cabe mencionar las fibras acrílicas a base de poliacrilonitrilo y los polímeros mixtos a base de acrilonitrilo y otros compuestos de vinilo, como ésteres acrílicos, acrilamidas, vinilpiridina, cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno;



- Los polímeros mixtos a base de dicianoetileno y acetato de vinilo, así como a base de polímeros mixtos en bloque de acrilonitrilo, las fibras a base de poliuretanos, triacetato de celulosa y 2 1/2-acetato de celulosa, las fibras
5. a base de poliésteres aromáticos, como las de ácido tereftálico y etilenglicol o 1,4-dimetilol-ciclohexano, y los polímeros mixtos a base de ácido tereftálico e isoftálico y etilenglicol, las fibras a base de poliepóxidos, las poliamidas (como Nylon 6, Nylon 6.6, Nylon 11 o Nylon 12)
10. o las fibras de poliolefina (como el polipropileno). De estas fibras se prefieren particularmente las hechas de poliésteres lineales y/o poliacrilonitrilo.

Se eligen con preferencia los colorantes de dispersión que presentan afinidad para las fibras acrílicas.

15. Los átomos de nitrógeno básicos pueden hallarse en todos los grupos capacitados para la formación de sal y que se protonizan en ácidos inorgánicos diluidos, soluciones de sales ácidas de ácidos inorgánicos y, preferentemente, en ácidos orgánicos diluidos, como el ácido fórmico o el ácido acético.
- 20.

Entran particularmente en cuenta los colorantes que contienen grupos amínicos primarios, secundarios o terciarios ligados alifática, cicloalifática, aralifática, aromática o heterocíclicamente. Los grupos amínicos pueden

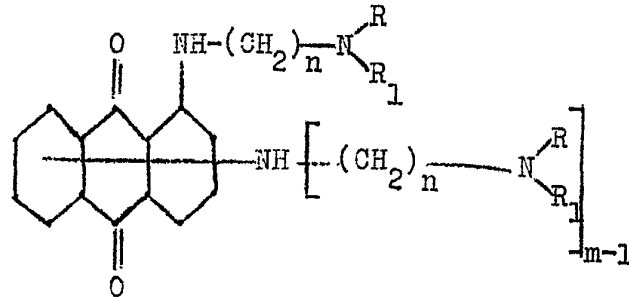


también ser parte de un sistema cíclico capacitado para la formación de sal. Cuando se trata de grupos amínicos terciarios que se hallan en un sistema aromático capacitado para la formación de sal, entran en cuenta, por ejemplo;

5. el sistema piridínico, quinolínico, isoquinolínico o tiazólico. Si los grupos amínicos se hallan junto a un sistema aromático, no deben ser inactivados respecto a su basicidad, como en el caso de haber, por ejemplo, grupos negativos ligados igualmente al núcleo aromático.

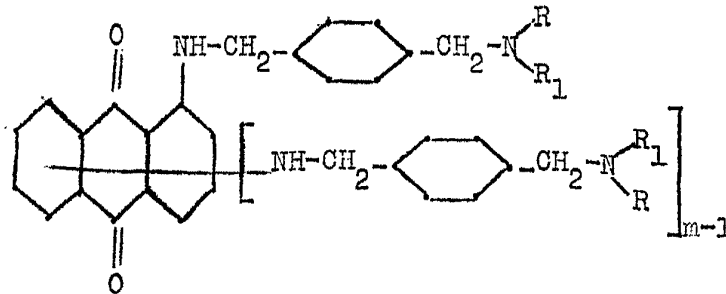
10. Como colorantes utilizables según el invento se emplean preferentemente colorantes mono- y dis-azoicos, antraquinónicos, naftoperinónicos, quinoftalónicos, ftalocianínicos, nitrosos y metínicos, con inclusión de los estirílicos, azametínicos y azoestirílicos, que contienen un átomo de nitrógeno básico capacitado para la formación de sal.

20. Colorantes de dispersión apropiados de la serie antraquinónica que contienen átomos de nitrógeno básicos ligados externamente son, por ejemplo, los colorantes de las fórmulas generales



y

5.



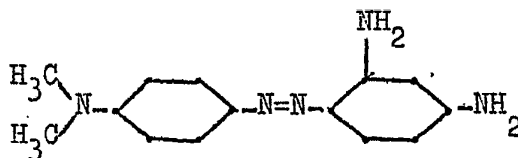
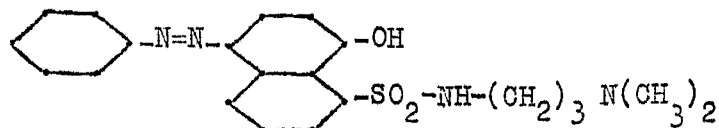
en las que

10. n significa un número por valor de 2 a 6;
m es igual a 1 ó 2; y
R y R₁ significan grupos alquílicos que, junto con el átomo de nitrógeno, pueden significar un radical morfolínico o piperidínico;
15. colorantes de esta índole se describen, por ejemplo, en las patentes británicas 1.053.300, 1.053.535 y 1.053.536.

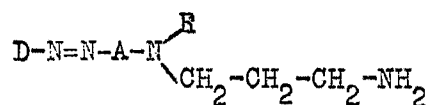
Colorantes de dispersión apropiados de la clase particularmente preferida de los colorantes azoicos son:



los colorantes según Colour Index nº 11930 y 12130 y los colorantes de las fórmulas



5. Cabe señalar además, como colorantes monoazoicos apropiados, los colorantes de la fórmula



10. en la que

D es un radical diazoico de la serie fenilica o naftalínica, exento de grupos carboxílicos y sulfónicos;

A es un radical p-fenilénico, eventualmente sustituido; y

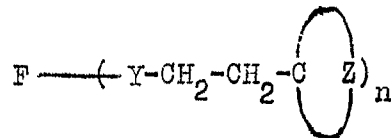
- 15.

R es un radical alquílico, eventualmente substituído.

Se prefieren particularmente, además, los colo-



rantes, citados en la patente francesa 1.445.370, de la fórmula



en la que

5. n vale 1 ó 2;
F significa un radical, exento de grupos sulfónicos o carboxílicos, de un colorante azoico de la serie pirazolónica o aminopirazólica;
10. $\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - Z$ significa el radical de un radical aromático heterocíclico, en particular un radical 2- ó 4-piridílico; e
- Y significa un enlace o un radical bivalente.

15. En calidad de componentes emulgentes 2) entran en cuenta para los preparados de colorante aquí expuestos los tensiuros solubles en agua de carácter no catiónico, pero particularmente de carácter no iónico. Estos emulgentes pueden utilizarse también en combinación con emulgentes anionactivos. La cantidad de emulgente que se ha de introducir puede variar dentro de amplios límites. Pero de conveniencia la proporción ponderal de colorante a emulgente
20. debe hallarse entre 1:1 y 1:100, y preferentemente entre 1:4 y 1:10.

Los representantes principales de dichos tensiuros



no inonógenos pertenecen en particular a los tipos siguientes de compuestos:

5. a) éteres de compuestos polihidroxílicos, como los alcoholes grasos polioxialquilados, los polioles polioxialquilados, los mercaptanos polioxialquilados, las aminas alifáticas polioxialquiladas, los alquilfenoles y alquilnaftoles polioxialquilados, los alquilarilmercaptanos polioxialquilados y las alquilarilaminas polioxialquiladas;
10. b) los ésteres de ácido graso de los etilen- y polietilen-glicoles, así como del propilen- y butilen-glicol, de la glicerina o respectivamente de las poliglicerinas y de la pentaeritrita, lo mismo que de alcoholes de azúcar, como la sorbita, los sorbitanes y la sacarosa; y
15. c) las N-hidroxialquil-carbonamidas, las carbonamidas polioxialquiladas y las sulfonamidas,

20. Si los tensiuros contienen átomos de nitrógeno básicos, se añade una cantidad a lo menos equivalente de ácido (por ejemplo, ácido acético), hasta que el tensiuro sea neutro o ácido.

Como ejemplos de tensiuros utilizables ventajosamente de estos grupos merecen citarse:



- los productos de adición de 8 moles de óxido de etileno a 1 mol de p-octilfenol terciario,
- de 15 ó 6 moles de óxido de etileno a aceite de ricino,
- 5. - de 20 moles de óxido de etileno al alcohol $C_{16}H_{33}OH$;
- los productos de adición de óxido de etileno a di-[alfa-feniletil]-fenoles, tioéteres dodecíclicos terciarios de polietileno y éteres poliglicólicos de poliamina;
- 10. - los productos de adición de 15 ó 30 moles de óxido de etileno a 1 mol de amina $C_{12}H_{25}NH_2$ o $C_{18}H_{37}NH_2$, etc.

En calidad de componente de ácido 3) entran en cuenta ácidos inorgánicos más débiles (como el ácido fosfórico y sus sales ácidas, como el monofosfato sódico) y en particular los ácidos orgánicos (como el ácido acético, el ácido propiónico y el ácido fórmico).

Estos ácidos pueden utilizarse en forma concentrada o de soluciones acuosas (por ejemplo, al 50 %).

- 20. Disolventes apropiados miscibles con el agua y que en presencia de ácidos acuosos no son prácticamente protonables pero que resultan estables frente a los ácidos son, por ejemplo:
 - las cetonas, como la acetona;
- 25. - los acetales, como el dioxano, el tetrahydrofurano,



- el glicerinoformal y el glicolformal;
- el acetonitrilo,
 - el alcohol diacetónico;
 - los derivados glicólicos de punto de ebullición alto,
5. como
- los éteres monometílicos, monoetílicos y monobutílicos de etilenglicol y
 - los éteres monometílicos o monoetílicos de dietilenglicol,
10. el tiodiglicol;
- los polietilenglicoles, siempre que sean líquidos a la temperatura ambiente, y en particular el grupo de los disolventes activos y miscibles con el agua que hierven por encima de 120° C, como
15. la N,N-dimetilformamida,
- la N,N-dimetilacetamida,
- el fosfato de bis-(dimetilamido)-metano,
- el fosfato de tris-(dimetilamida),
- la N-metil-pirrolidona,
20. la 1,5-dimetilpirrolidona,
- la N,N-dimetil-metoxi-acetamida,
- la N,N,N',N'-tetrametilurea,
- la tetrametilensulfona (sulfolano),
- el 3-metilsulfolano y
25. el sulfóxido de dimetilo.

Pero también pueden emplearse en ocasiones disol-



ventes hidrolizables, como el carbonato de etileno, el carbonato de propileno o la butirolactona, sobre todo en presencia de ácidos orgánicos.

- Entre los disolventes hidrófilos utilizables según el invento existen tres subgrupos preferidos, a saber:
5. 1) el de los que sirven para disolver polimerizados o policondensados lineales e hilables, totalmente sintéticos, como por ejemplo los polimerizados de acrilonitrilo;
 10. 2) el grupo de los disolventes miscibles con el agua en cualquier proporción; y
 - 3) el grupo de los disolventes exentos de grupos hidroxílicos.

- Si se emplean cantidades mayores de tensiuros líquidos (como, por ejemplo, una proporción de tensiuoro-colorante que sea superior a 1), se puede llegar de la misma manera a preparados de colorante homogéneos. En este caso el tensiuoro reemplaza el disolvente. Para estos preparados de colorante se emplearán preferentemente tensiuoros miscibles con el agua en cualquier proporción.
- 15.
- 20.

La preparación de los preparados de colorante, cuando el colorante entra fácilmente en solución, se efectúa por mixturación y agitación o amasamiento de los tres o cuatro componentes, Pero si se hacen dispersiones del



colorante, en particular dispersiones sin disolvente, la preparación se realiza por molturación de los componentes en los aparatos usuales de molienda en húmedo, como molinos de bolas, molinos de platillos de impacto, etc.

5. El invento aquí expuesto se refiere también por lo tanto, a un procedimiento para hacer preparaciones de colorante, el cual se caracteriza por moler en húmedo, conjuntamente:

10. 1) un colorante de dispersión exento de grupos sulfónicos y carboxílicos y que contiene un átomo de nitrógeno básico,
- 2) un emulgente no catiónico,
- 3) una cantidad, a lo menos cuantitativamente equivalente a los átomos de nitrógeno básicos del colorante, de un ácido y
15. 4) en ocasiones, un disolvente no protonable, miscible con el agua.

20. Los preparados de colorante según este invento se emplean, después de la dispersión en el baño tintóreo, para teñir las fibras totalmente sintéticas que se han indicado antes. Con los baños así preparados se obtienen sobre el tejido de poliéster, a temperaturas cercanas a 100° C, eventualmente con adición de un imbibidor, o a temperaturas superiores a 100° C, con empleo de sobre-



presión, tinturas intensas y puras.

Las preparaciones de colorante de este invento y los baños que se hacen con ellas se emplean también con especial ventaja para la tinción de fibras acrílicas.

5. El invento aquí expuesto se refiere por tanto también a un procedimiento para teñir fibras totalmente sintéticas, de preferencia fibras de poliacrilo y/o fibras de poliéster, el cual se caracteriza por actuarse con baños tintóreos ajustados a acidez que se preparan con ayuda de preparados de colorante que contienen:
10. 1) un colorante de dispersión carente de grupos sulfónicos y carboxílicos y protonado, a lo menos parcialmente, que presente a lo menos un átomo de nitrógeno básico no cuaternario;
15. 2) un emulgente no catiónico;
- 3) una cantidad, a lo menos equivalente cuantitativamente a los átomos de nitrógeno básicos del colorante, de un ácido; y
- 4) eventualmente, un disolvente no protonable, miscible con el agua,
20. y que se han preparado por molturación en húmedo de estos componentes.

Las tinturas obtenidas según el procedimiento aquí



expuesto, particularmente sobre las fibras de poliéster y/o las fibras de acrílo, se someten de conveniencia a un tratamiento ulterior, por ejemplo mediante calentamiento con una solución acuosa de un detergente desionizado.

5.

En lugar de aplicarse por impregnación, estos colorantes pueden también, según el procedimiento indicado aquí, aplicarse por estampación. Con tal fin se emplean preparaciones de colorante a las que se han añadido los agentes auxiliares usuales en la estampación, como humectantes y espesantes. Mientras las preparaciones de colorante contendrán normalmente grandes cantidades de agua, que se les ha agregado complementariamente para la molturación en húmedo o que procede de la porción de ácido, cuando los colorantes se empleen para la estampación la cantidad de agua en el preparado de colorante se mantendrá preferentemente tan baja que sea posible el uso inmediato para la preparación de la pasta de estampar después de haber añadido los complementos usuales.

10.

15.

20.

En el concepto de "emulgentes no iónicos" se incluyen también los emulgentes que, a pesar de contener átomos de amino-nitrógeno, en solución neutra no se comportan como emulgentes catiónicos, sino como emulgentes no iónicos. Estos emulgentes no prenden al poliacrilonitrilo. Ejemplos de ellos se hallan en la tabla de los emul-

25.



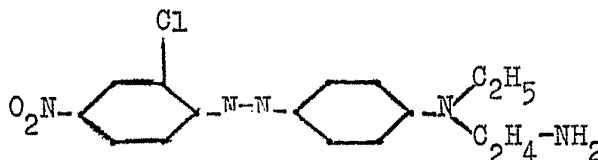
- Este preparado de colorante se añade a un baño tintóreo a base de 4000 partes de agua y 4 partes de una solución al 50 % de un producto de condensación de 1 mol de 1-metil-2-heptadecilbencimidazol con 7 moles de óxido de etileno, que se ha ajustado a pH 4 con ácido acético. Se introducen en el baño 100 partes de copos de poliacrilonitrilo bien humectados, se calienta hasta ebullición en el curso de 30 minutos y se tiñe hirviendo durante 1 1/2 horas. A continuación se enjuaga bien el género teñido. Se obtiene una tintura amarilla igual, de muy buena solidez al frote.

Ejemplo 2

Se muelen en un molino

1 parte del colorante de la fórmula

15.



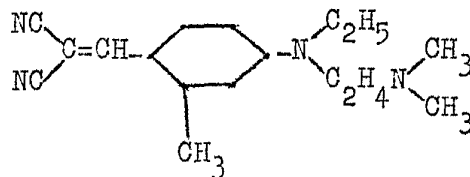
- 1 parte de un aducto de 9 moles de óxido de etileno y 1 mol de nonilfenol,
1 parte de ácido acético glacial y
20. 1 parte de éter monoetílico de dietilenglicol.

Este preparado puede usarse directamente para la formación de un baño tintóreo.



Ejemplo 3

Se muelen en un molino
1 parte del colorante de la fórmula

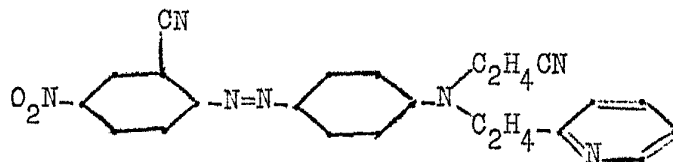


5. 1 parte del producto, neutralizado al 50 %, de la reacción de 1 mol de una alquilamina superior de unos 20 átomos de carbono con 30 moles de óxido de etileno, 1 parte de ácido acético glacial, 1 parte de lactato de etileno y
10. 6 partes de agua.

Este preparado puede agregarse directamente a un baño tintóreo.

Ejemplo 4

- Se muelen en un molino
15. 1 parte del colorante de la fórmula





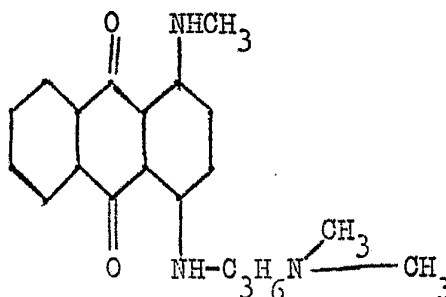
1 parte de un aducto de 1 mol de oleilamina y 8 moles de óxido de etileno,
de óxido de etileno,
1 parte de ácido fórmico y
2 partes de sulfolano.

5. Este preparado puede usarse directamente para la formación de un baño tintóreo.

Ejemplo 5

A temperatura de 50 a 60°, se deslién 20 partes del colorante de la fórmula

10.



15.

en una mezcla constituida por 30 partes de alcohol tetra-
hidrofurfurílico, 20 partes de ácido acético glacial, 25
partes de agua y 5 partes de un producto, neutralizado al
50 %, de la reacción de 1 mol de una alquilamina superior
de unos 20 átomos de carbono con 30 moles de óxido de eti-
leno.

20.

Este preparado tintóreo, que aún a la temperatura



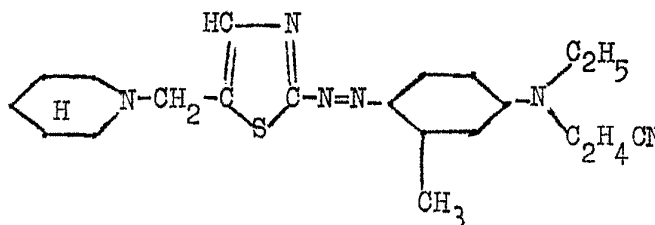
ambiente forma una solución estable, se empleó directamente, como en el Ejemplo 1, para la preparación de un baño tintóreo. Se obtuvo una tintura azul igual, de buena solidez al frote.

5. Ejemplo 6

A temperatura de 50 a 60°, se deslién 20 partes del colorante empleado en el Ejemplo 5 en una mezcla constituida por 30 partes de dimetilformamida, 20 partes de ácido acético glacial, 20 partes de agua y 10 partes de un aducto de 1 mol de oleilamina y 8 partes de óxido de etileno. Se forma un preparado estable aún a la temperatura ambiente, el cual puede emplearse directamente para componer un baño tintóreo.

Ejemplo 7

15. Se muelen en un molino
1 parte del colorante de la fórmula



20. 1 parte de un aducto de 9 moles de óxido de etileno



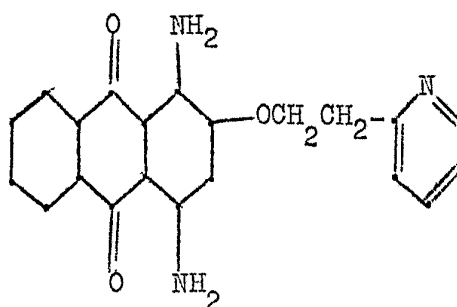
y 1 mol de nonilfenol,
0,5 partes de ácido oxálico,
2,5 partes de etilenglicol y
5 partes de agua.

5. Este preparado puede usarse directamente para la formación de un baño tintóreo.

Ejemplo 8

Se muelen en un molino
1 parte del colorante de la fórmula

10.



15.

1 parte de un aducto de 9 moles de óxido de etileno
y 1 mol de nonilfenol,
0,2 partes de ácido fosfórico,
1 parte de tiodiglicol y
6,8 partes de agua.

Este preparado puede añadirse directamente a un baño tintóreo.

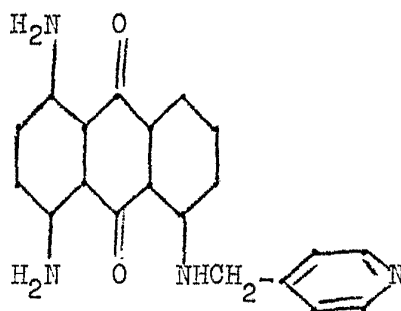


Ejemplo 9

Se muelen en un molino

1 parte del colorante de la fórmula

5.



1 parte de un aducto de 1 mol de oleilamina y 8 moles
de óxido de etileno,

1 parte de ácido acético y

10.

2 partes de formamida.

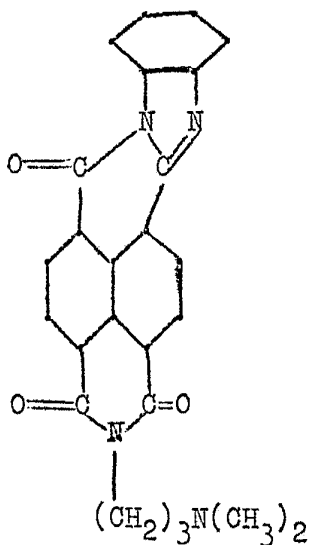
Este preparado puede usarse directamente para la
formación de un baño tintóreo.

Ejemplo 10

Se muelen en un molino

15.

1 parte del colorante de la fórmula



5.

1 parte del producto, neutralizado al 50 %, de la reacción de 1 mol de una alquilamina superior de unos 20 átomos de carbono con 30 moles de óxido de etileno,

10.

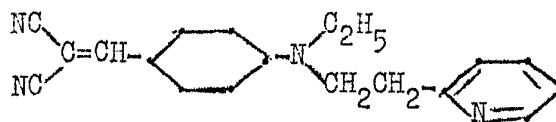
1 parte de ácido acético,
1 parte de sulfolano y
6 partes de agua.

Este preparado puede agregarse directamente a un baño tintóreo.

15.

Ejemplo 11

Se muelen en un molino
1 parte del colorante de la fórmula

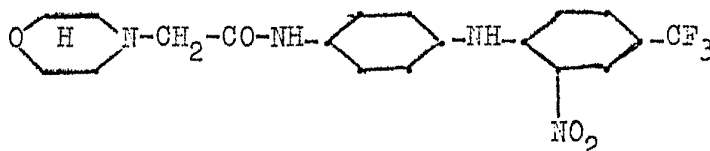


- 1 parte de un aducto de 1 mol de oleilamina y 8 moles de óxido de etileno,
5. 1 parte de ácido propiónico y
2 partes de N-metilpirrolidona.

Este preparado puede usarse directamente para la formación de un baño tintóreo.

Ejemplo 12

10. Se muelen en un molino
1 parte del colorante de la fórmula



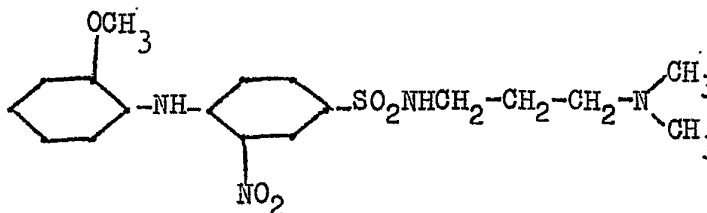
- 1 parte de un producto, neutralizado al 50 %, de la reacción de 1 mol de una alquilamina superior de unos 20 átomos de carbono con 30 moles de óxido de etileno,
15. 1 parte de ácido oxálico,
1 parte de carbonato de etileno y
6 partes de agua.



Este preparado puede usarse directamente para la formación de un baño tintóreo.

Se obtiene un preparado igualmente bueno si se emplea el colorante nitroso de la constitución siguiente:

5.

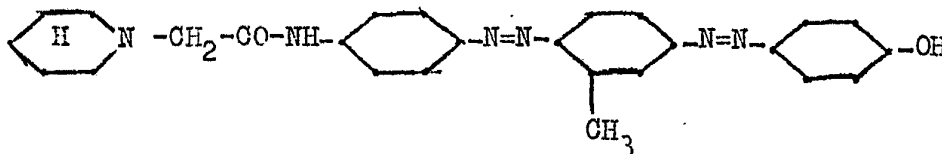


Ejemplo 13

Se muelen en un molino

1 parte del colorante de la fórmula

10.



1 parte de un aducto de 9 moles de óxido de etileno y

1 mol de nonilfenol,

1 parte de hidrofosfato sódico y

1 parte de N-metilpirrolidona con

15.

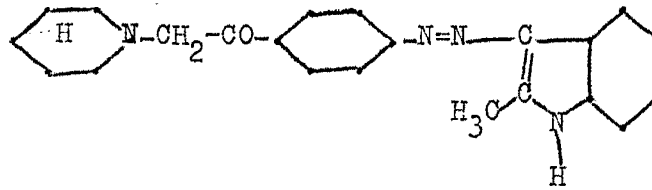
6 partes de agua.

Este preparado puede usarse directamente para la formación de un baño tintóreo.



Ejemplo 14

Se muelen en un molino
1 parte del colorante de la fórmula



5. 1 parte de un aducto de 1 mol de oleilamina y 8 moles
de óxido de etileno,
1 parte de ácido acético y
1 parte de butirolactona con
6 partes de agua.

10. Este preparado puede usarse directamente para la
formación de un baño tintóreo.

N O T A

=====



L 2

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suizas núms. 16599/67 del 27 de Noviembre de 1.967; 9806/68

5. del 1 de Julio de 1968 y 15798/68 del 22 de Octubre de 1968.

1. Procedimiento para la preparación de de colorantes, caracterizado porque se mezclan entre sí

10. (1) un colorante de dispersión carente de grupos sulfónicos y carboxílicos y protonado, a lo menos parcialmente, que presenta a lo menos un átomo de nitrógeno básico no cuaternario,
- (2) un emulgente no catiónico,
- (3) una cantidad, a lo menos equivalente cuantitativamente a los átomos de nitrógeno básicos del colorante, de un ácido, y
15. (4) eventualmente, un disolvente no protonable, miscible con el agua.

2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se mezcla

20. (1) un colorante de dispersión carente de grupos sulfónicos y carboxílicos, que muestra un átomo básico de nitrógeno,
- (2) un emulgente no catiónico y

, = 27 =



360722

1920

(3) una cantidad, a lo menos equivalente cuantitativamente a los átomos de nitrógeno básico del colorante, de un ácido.

5. 3. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque los preparados se obtienen mediante molturación en húmedo de los componentes.
4. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 3, caracterizado porque los preparados se obtienen con un disolvente miscible con el agua en cualquier proporción.
10. 5. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 3 y 4, caracterizado porque los preparados se mezclan con un disolvente que hierve por encima de 100°C.
15. 6. Procedimiento, según la reivindicación 5, caracterizado porque los preparados de color se mezclan con un disolvente exento de grupos ácidos, apto para la disolución del poliacrilonitrilo no estirado.
20. 7. Procedimiento, según la reivindicación 6, caracterizado porque los preparados de color se mezclan, en cantidad de disolvente, con una amida de un ácido graso inferior, en especial N,N-dimetil-acetamida o N,N-dimetilformamida.
8. Procedimiento, según la reivindicación 7, caracterizado porque los preparados de color se mezclan con N-metilpirrolidona.



36 0722

2 MAY 1970

9. Procedimiento, según la reivindicación 7, caracterizado porque los preparados de color se mezclan con un disolvente conteniendo azufre, como sulfolano.
5. 10. Procedimiento, según la reivindicación 15, caracterizado porque los preparados de color se mezclan con un disolvente estructurado a base de átomos de carbono, de hidrógeno y de oxígeno, como dioxano.
10. 11. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque los preparados se mezclan con un componente de emulgente (2), que consta, a lo menos en parte, de un emulgente no iónico.
12. Procedimiento, según la reivindicación 11, caracterizado porque los preparados se mezclan con un emulgente no iónico.
15. 13. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque los preparados se mezclan con un colorante azoico.
20. 14. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque los preparados se mezclan con un colorante, que contiene un grupo heterocíclico básico, que muestra a lo menos un átomo de nitrógeno no cuaternizado.
15. Procedimiento, según la reivindicación 14 caracterizado porque los preparados se mezclan con un colo-



rante, que contiene en calidad de grupo básico, un grupo piridílico.

5. 16. Procedimiento, según la reivindicación 14, caracterizado porque los preparados se mezclan con un colorante monoazoico o disazoico.

17. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque los preparados se mezclan con un derivado antraquinónico.

10. 18. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque los preparados se mezclan en un ácido orgánico con 4 átomos de carbono a lo sumo.

19. Procedimiento para la preparación de colorantes.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 29 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 26 de Noviembre de 1968

p.a.