

3-3065/MA 1398

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

por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN COMPUESTO AZOMETINICO", a favor de la firma suiza GEIGY, A.G., residente en BASILEA (Suiza).

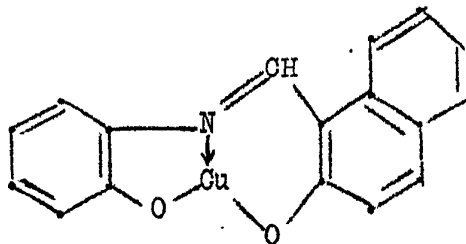
= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de una forma pigmentaria de un compuesto azometínico metalizado apropiado para utilizar en la coloración de una amplia variedad de materiales orgánicos que tiene buenas propiedades pigmentarias.

De acuerdo con la presente invención se prevé un procedimiento para la producción de una forma pigmentaria del compuesto que tiene la fórmula I:

10.



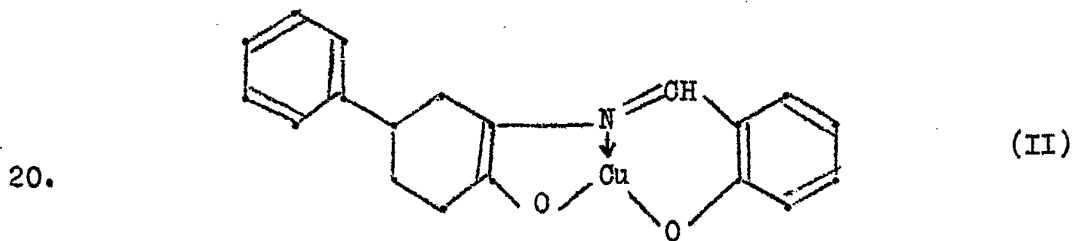
(I)



que tiene una medida de partícula media que no excede 2,0 micras.

5. La invención comprende asimismo procedimientos de acondicionar la forma no pigmentaria del compuesto de la fórmula I con objeto de producir la forma pigmentaria de este compuesto de acuerdo con la presente invención.

10. Ya se conocen por la descripción de patente estadounidense 2 116 913 que se pueden producir pigmentos por la metalización de azometinas o,o-dihidroxi-diarílicas; sin embargo, estos productos no cumplen los actuales requerimientos de resistencia y solidez a la luz y a los ácidos. La descripción de patente británica 1 122 938 reivindica la obtención de una mejora en resistencia y capacidad tintórea de la preparación pigmentaria directa mediante el uso del complejo azometínico substituído en el fenilo de la fórmula II:



Sin embargo, este pigmento no es más satisfactorio con respecto a la transparencia y resistencia.

Ahora hemos encontrado que el compuesto simple in-



substituido de la fórmula I puede prepararse en una condición pigmentaria y ello más sorprendentemente en vista de su constitución sencilla y de su amplia disponibilidad como compuesto químico, este pigmento tiene propiedades que convienen a los requerimientos modernos.

5.

Además hemos encontrado medios mediante los cuales este compuesto puede prepararse directamente sin el uso de disolventes orgánicos en una forma suficiente para para utilizar de intermediario pigmentario sin que se requiera un procedimiento adicional de acondicionado. Al evitar el uso de disolventes orgánicos es posible efectuar economías sustanciales. Los productos pueden prepararse en equipo sencillo y se evitan los azares inherentes de sanidad y seguridad en el uso de disolventes orgánicos como es asimismo el gasto de su distribución o recuperación.

10.

15.

Un grado muy elevado de pureza y en particular ausencia de azometina no metalizada y de productos de oxidación coloreados, es esencial si el producto debe ser aceptable comercialmente con respecto a tener un matiz puro y ser sólido a disolventes y al repintado.

20.

El compuesto de la fórmula I ya ha sido descrito en la literatura, específicamente por Muto in the Journal of the Chemical Society of Japan, volumen 76, página 1407 (1955) - cuya referencia se publicó en extracto en Chemical Abstracts volumen 51, columna 17 562a (1957) y asimismo por

25.



Kishita et al in the Australian Journal of Chemistry volumen II, página 309 (1958) en este arte previo, sin embargo, los estudios referidos concernían con la química del compuesto y no se daba ninguna indicación de que el compuesto pudiera utilizarse como materia colorante. Tampoco se daba

5. ninguna indicación de que el compuesto de la fórmula I pudiera acondicionarse de forma que se convirtiera en forma pigmentaria que tenía propiedades pigmentarias primordialmente buenas, tal como solidez al sobrelaqueado y estabilidad al calor- y a la luz- cuando se incorpora en una amplia gama de materiales orgánicos que están coloreados convenientemente con pigmentos orgánicos.

10. El compuesto de la fórmula I puede prepararse en su forma no pigmentaria, por ejemplo mediante reacción de o-aminofenol y 2-hidroxi-1-naftaldehído juntos en un disolvente orgánico como describió primeramente Senior y Clarke en el Journal of the Chemical Society 1911, volumen 99, página 2082. La metalización se puede realizar utilizando una amplia variedad de agentes cuprificantes.

15. Ejemplos de tales agentes cuprificantes incluyen las sales de cobre de ácidos carboxílicos alifáticos saturados e insaturados, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono en la cadena de carbono, por ejemplo, estearato de cobre, oleato de cobre, palmitato de cobre o linoleato de cobre y 20. asimismo sales de cobre de ácidos grasos de aceite de coco;
- 25.



- sales de cobre de ácidos aromáticos, por ejemplo benzoato de cobre; sales de cobre de ácidos alicíclicos, por ejemplo abictato y naftenato de cobre; sales de cobre de ácidos minerales, por ejemplo cloruro de cobre y sulfato de cobre;
5. o solos o en conjunción con hidróxido amónico para proporcionar sales cuproamónicas, o en conjunción con agentes complejadores del cobre, tal como tartratos de metales alcalinos.

- El compuesto de la fórmula I se convierte en forma pigmentaria al someterlo a cualquiera de las técnicas severas para suministrar material orgánico coloreado en forma pigmentaria. Estas técnicas se refieren esencialmente con el pulverizado del material inicial en una forma finamente dividida, por ejemplo una forma en que la medida de partícula media no exceda 2,0 micras. La elección de los medios de triturado que deben aplicarse en cualquier caso se determina en una amplia extensión por la forma física del material de partida. Ejemplos de los varios métodos de trituración que envuelven grados diferentes de inicio de trabajo
10. incluyen el cortado o el molido, por ejemplo por medio de un conjunto de árbol verticalmente giratorio, en presencia de un material sólido en partículas tal como arena o una sal metálica que es separable tras completar el molido, o
15. por medio de un contenedor horizontalmente giratorio, en el que la mezcla se mueve bajo gravedad, o por medio de energía
- 20.
- 25.



vibratoria; molido con bolas, en presencia de esferas sólidas, especialmente bolas de metal, cerámica o vidrio; y agitado a alta velocidad.

5. Si se emplea una sal metálica en una u otra de las técnicas de molido, esta sal puede ser, por ejemplo, una sal metálica acuosoluble eliminable después del molido por lavado con agua tal como una sal de metal alcalino o de metal alcalinotérreo de un ácido orgánico o inorgánico, especialmente de un ácido mineral o de un ácido alcanoico, que tiene de 1 a 4 átomos de carbono en la cadena de carbono. Ejemplos apropiados de tales sales incluyen cloruro cálcico, cloruro sódico, acetato sódico y mezclas de estas sales. Estas sales se pueden utilizar o solas o en combinación con un disolvente orgánico tal como dimetilanilina o xileno.
10. Si se emplea una técnica de molido con bolas, el compuesto de la fórmula I se puede dispersar en agua, por ejemplo por medio de guijarros trituradores en presencia de un agente de dispersión que puede ser del tipo aniónico, catiónico o no iónico.
15. El compuesto de la fórmula I no precisa preformarse antes de realizar el acondicionado; puede prepararse durante el curso del procedimiento de acondicionado. Por ejemplo, el compuesto de la fórmula I puede producirse al reaccionar conjuntamente 2-hidroxi-1-naftaldehído, 2-aminofenol y luego un agente cuprificante mientras se realiza simultáneamente
- 20.
- 25.



- neamente el acondicionado, por ejemplo en un triturador por gravedad que gira horizontalmente, un triturador accionado por un árbol giratorio vertical, especialmente un triturador de arena o en un triturador por acción vibratoria o
5. cualquier otro método de pulverización compatible con la presencia de los reactivos químicos. En este tipo de acondicionado, es particularmente apropiada una sal de cobre acuoso soluble tal como un sulfato cúprico, convenientemente en la forma hidratada, como el agente cuprificante, especialmente en presencia de un tampón ácido tal como acetato sódico. Si se desea, puede utilizarse asimismo un agente dispersante en estas técnicas de acondicionado.
- 10.

- Sin embargo, son especialmente preferidos los procedimientos de acondicionado en los que el compuesto de la fórmula I se prepara directamente en forma pigmentaria sin recurrir al uso de disolventes orgánicos. En estos procedimientos, se hacen reaccionar primero conjuntamente bajo condiciones acuoso alcalinas, 2-aminofenol y 2-hidroxi-1-naftalaldehído, previniéndose la oxidación de los reactivos por la exclusión de aire mediante el uso de una atmósfera de
15. gas inerte, por ejemplo una atmósfera de nitrógeno o por el uso de un agente reductor suave, por ejemplo bisulfito sódico, ditionito sódico, sulfuro de sodio o glucosa. Sin embargo, si se utiliza un agente reductor, puede ser necesario aislar la azometina formada en la reacción, y suspen-
- 20.
- 25.



derla de nuevo antes de cuprificar para evitar interferencia por el agente reductor en la reacción de cuprificación subsiguiente. La azometina se puede aislar, por ejemplo mediante la adición a la mezcla reaccional de un ácido, que puede actuar por si mismo como el agente reductor, por ejemplo, ácido sulfúrico.

La cuprificación se realiza a temperatura desde ambiente a 100°C, de preferencia a una temperatura dentro de la zona de 80° a 100°C, utilizando una solución acuosa de cualquier agente de cuprificación acuosoluble, pero de preferencia por ejemplo acetato de cobre, sulfato cuproamónico o cuprotartrato de sodio. Con efecto de efectuar cuprificación completa, puede ejercerse alguna acción de agitación mecánica en la suspensión o por agitación vigorosa o por el uso de un mezclador de alta velocidad u otro dispositivo. Se pueden efectuar adiciones de un agente dispersante, si se desea, para acelerar la reacción.

Los pigmentos producidos de acuerdo con la presente invención pueden dar matices que se extienden del amarillo verdoso al amarillo rojizo, en dependencia de los métodos de preparación y pigmentación empleados. Los pigmentos producidos son apropiados para utilizar en la pigmentación de materiales orgánicos hidrofóbicos u otros materiales orgánicos de alto peso molecular. Los pigmentos se distinguen por su elevada intensidad de color, alta resistencia a di-



- solventes, solidez sobresalientemente buena a la sobreimpresión y en especial por su resistencia a la disgregación cuando se incorpora en revestimientos superficiales. Los pigmentos de esta invención son apropiados, por ejemplo, para
5. utilizar en la pigmentación de material orgánico hidrofóbico de alto peso molecular, por ejemplo de pinturas, lacas, tintas de imprenta, goma, materiales poliméricos sintéticos, papel y materiales textiles. En general, los pigmentos de la presente invención exhiben buenas propiedades de solidez,
10. especialmente a la luz, al calor, al sobreclaqueado y a la migración, y resistencia a disolventes orgánicos, tal como tricloroetileno, tolueno y metiletiloctona.

- La presente invención incluye asimismo un método para la coloración de un material orgánico capaz de coloración por pigmentación que comprende incorporar en el material orgánico, una forma pigmentaria del compuesto azometínico substituído de la fórmula I. La invención cubre asimismo materiales orgánicos cuando se colorean de esta forma.
- 15.

- El procedimiento de coloración puede realizarse, por ejemplo, al preparar el compuesto azometínico substituído en un estado finamente dividido de acuerdo con el procedimiento de la invención y al incorporar éste en el material orgánico.
- 20.

- El material orgánico hidrofóbico de alto peso molecular u otro material orgánico a ser coloreado por el proce-
- 25.



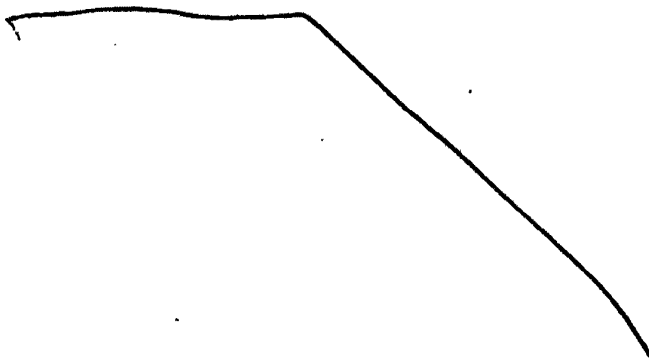
dimiento de la invención puede ser cualquier material polimérico u otro orgánico capaz de ser pigmentado o coloreado de otra forma. El material puede ser, por ejemplo, un polímero o copolímero natural o sintético, una composición de revestimiento para la aplicación a la superficie de un artículo, o un medio líquido de impresión. Sin embargo, el procedimiento de la invención es aplicable ventajosamente a la pigmentación de polímeros o copolímeros naturales o sintéticos, en la forma de películas o material a granel; a pinturas, lacas y otras composiciones de revestimiento superficial, o a composiciones tintóreas para utilizar en preparar tales composiciones de revestimiento; y a tintas de imprenta.

5. Ejemplos de polímeros o copolímeros que pueden pigmentarse por el procedimiento incluyen polímeros y copolímeros de cloruro vinílico; poliacrilonitrilo, polietileno, polipropileno y otros poliolefinas; poliestireno y copolímeros de poliestireno; y cauchos naturales y sintéticos.

10. La presente invención se ilustra ulteriormente mediante los ejemplos siguientes. Las partes y porcentajes aquí mostrados se expresan por peso.

15. La presente invención se ilustra ulteriormente mediante los ejemplos siguientes. Las partes y porcentajes aquí mostrados se expresan por peso.

20. La presente invención se ilustra ulteriormente mediante los ejemplos siguientes. Las partes y porcentajes aquí mostrados se expresan por peso.





### Ejemplo 1

5. Una mezcla de 258 partes de 2-hidroxi-1-naftaldehido, 163,5 partes de 2-aminofenol, 246 partes de acetato sódico anhídrido, 5000 partes de agua y 1500 partes de bolas de cerámica (diámetro medio, media pulgada) se sitúan en un molino en forma de bote y se muele durante 24 horas. A la mezcla molida se adicionan 378 partes de sulfato cúprico hidratado como sólido. Luego se continua el molido durante un período ulterior de 48 horas.
10. A continuación se extraen las bolas cerámicas por un tamiz ordinario y el resto de la mezcla se filtra. El residuo sólido de la filtración se lava sucesivamente con agua, solución de hidróxido sódico acuosa diluida, y finalmente con agua. El producto se seca a 60°C en el aire.
15. El pigmento resultante es un polvo amarillo verdoso, que tiene un punto de fusión por debajo de 360°C.

### Ejemplo 2

20. 86 partes de 2-hidroxi-1-naftaldehido se disuelven en una solución de 30 partes de hidróxido sódico y 1000 partes de agua a 80°C, y la mezcla se deja enfriar a temperatura ambiente. A la suspensión resultante se adiciona una solución de 54,5 partes de 2-aminofenol y 20 partes de hidróxido sódico en 1000 partes de agua a 30°C. Tras agitar durante cinco minutos, se adicionan 150 partes de una solución al 50% de ácido acético dando un pH entre 5 y 6. Duran-
- 25.



- te 5 minutos se adiciona una solución de 126 partes de sulfato de cobre pentahidrato en 300 partes de agua, dando una suspensión parda que tiene un pH de 4. Esta se calienta a 90° C durante 30 minutos con agitación constante a alta velocidad y se mantiene a esta temperatura durante 1 hora.
5. Luego el sólido se separa por filtración y se lava con 20000 partes de agua caliente y se seca a 60° C. Así se obtiene 157 partes de un pigmento amarillo fuerte que tiene un punto de fusión por encima de 360° C.
10. Ejemplo 3
- 25,8 partes de 2-hidroxi-1-naftaldehído y 16,35 partes de 2-aminofenol se adicionan a 750 partes de agua con agitación, fluyendo el sistema con nitrógeno. La suspensión resultante se calienta lentamente a 80° C y se adiciona una solución de 12 partes de hidróxido sódico en 100 partes de agua, seguido por una solución de 37,5 partes de sulfato amónico anhidro en 100 partes de agua. Se adiciona una solución de sulfato cuproamónico, preparada al disolver 41,25 partes de cristales de sulfato de cobre en 150 partes de agua caliente y al adicionar solución de amoníaco concentrada hasta que se redisuelve el precipitado inicial, seguido por 35,5 partes de sulfato amónico anhidro. La mezcla se agita a 85° C. El producto se filtra, se lava con agua, y se seca. Así se obtienen 50,4 partes de polvo verde.
15. Ejemplo 4
20. A. Se adicionan con agitación 17,2 partes de 2-hidroxi-



5. -1-naftaldehido y 10,9 partes de 2-aminofenol a 150 partes de agua. Se adiciona una solución de 4,2 partes de hidróxido sódico en 50 partes de agua, seguido por 15,6 partes de bisulfito sódico. La suspensión resultante se calienta a 90° C y se agita. El producto se filtra, se lava con agua, y se utiliza directamente como pasta para la parte B de este ejemplo. El producto puede asimismo obtenerse al utilizar otros agentes reductores, por ejemplo ditionito sódico, sulfuro de sodio, o glucosa, seguido por un tratamiento con ácido acético.
10. B. El producto de la parte A de este ejemplo se suspende en 150 partes de agua con agitación constante a alta velocidad. Se adiciona una solución de 30 partes de acetato sódico hidratado disueltas en 100 partes de agua. La temperatura se eleva a 60° C y se adiciona una solución de 27,5 partes de cristales de sulfato sódico disueltos en 75 partes de agua. La temperatura se eleva a 90° C y la mezcla se agita. El producto se filtra, se lava con agua, y se seca. Así se obtienen 32,6 partes de polvo verde, que tiene un punto de fusión de 355-356° C, y que tiene un contenido de cobre de 18,4%.
15. 20.

Ejemplo 5

25. El producto del ejemplo 4, parte A, se suspende en 250 partes de agua con agitación constante a alta velocidad. Se adiciona una solución de sulfato cuproamónico, preparada



al disolver 17,5 partes de cristales de sulfato de cobre en 100 partes de agua y al adicionar solución de hidróxido amónico concentrada hasta que se redisuelve en precipitado inicial. La mezcla resultante se calienta a 95° C y se agita.

5. El producto se filtra, se lava con agua, y se seca. Así se obtienen 33 partes de polvo verde, que tiene un contenido de cobre de 19,75%.

#### Ejemplo 6

10. Se sigue el procedimiento del ejemplo 5 excepto que la solución de sulfato cuproamónico se reemplaza por una solución de 27,5 partes de cristales de sulfato de cobre en 200 partes de agua, a la cual se le adicionan 55 partes de tartrato potásico y 10 partes de hidróxido sódico disuelto en 50 partes de agua. Así se obtienen 34,3 partes de polvo verde que tiene un punto de fusión de 355-356° C.
- 15.

#### Ejemplo 7

- A. Se refluyen 54,5 partes de 2-aminofenol y 86,0 partes de 2-hidroxil-naftaldehido en 966 partes de alfa-metoxietanol y la mezcla se deja enfriar a temperatura ambiente antes de filtrar el producto, se lava con alfa-metoxietanol, seguido por etanol y se seca a 70° C. Así se obtienen 111,6 partes de cristales amarillos que tienen un punto de fusión de 255-258° C.
- 20.
- B. 26,3 partes del producto de la parte A de este ejemplo se suspenden en 78 partes de alfa-metoxietanol caliente.
- 25.



A esto se adiciona una solución caliente de 20 partes de acetato cúprico monohidrato en 76 partes de dimetilformamida, y la suspensión resultante se refluye durante 25 minutos, se filtra caliente, se lava con 95 partes de dimetilformamida, seguido por etanol y se seca. Así se obtiene un polvo verde que tiene un punto de fusión de 359-360° C.

5. El producto se convierte en una forma pigmentaria finamente dividida al moler con cuatro veces su peso de una mezcla de acetato sódico anhidro y sulfato sódico en presencia de xileno, y después se eliminan las sales por lavado con agua.

#### Ejemplo 8

15. El complejo dihidroxi-azometínico de cobre II preparado en el ejemplo 1 se incorpora en una laca al fuego de melamina alquílica.

20. Se formula una pasta que consta de 1 parte del pigmento y 3 partes de "Uresin B" (una resina de carbamato comercial). El agente se prepara al mezclar 50 partes de una solución al 60% de "Beckosol 3246" (una resina glicol alquílica de coco del tipo no secante) en xileno con 30 partes de 2-metoxietanol. Luego la laca se prepara en la forma convencional y se aplica una película de cada muestra a una cartulina. El tiempo en la estufa es de 30 minutos a 120° C.

25. Las pigmentaciones realizadas son: una mezcla al 3% que comprende 0,3 partes del pigmento en 10 partes de la



- mezcla total y un matiz de color reducido en 1:100 con dióxido de titanio. La solidez al sobrelaqueado se mide al sobrelaquear la película en una cartulina con laca blanca que contiene 20% de dióxido de titanio y al disponer de nuevo en la estufa a 120° C durante 30 minutos. Luego se evalúa la tinción resultante de la película blanca. La estabilidad al calor se evalúa después de disponer de nuevo en la estufa muestras de las películas de laca a 120° C durante 30 minutos y 180° C durante 15 minutos. La solidez a la luz se evalúa tras exponer a una lámpara de arco de xenón por comparación con la Blue Wool Scale (British Standard 1006 (1961)). La solidez a la luz, la estabilidad al calor y la solidez al sobrelaqueado se han encontrado todas excelentes.

Ejemplo 9

15. El complejo dihidroxi-azometínico de cobre II preparado en el ejemplo 4 se incorpora en una pintura de emulsión.
- Se forma una pasta que consta de 20 partes del pigmento, 80 partes de agua y 2,5 partes de "Belloid SFD" (dinatil-metan-disulfonato sódico; Belloid es una marca Registrada) y se mueve durante 48 horas con 60 partes de arena de cuarzo ordinaria. La arena se separa por tamizado. 0,3 partes de esta pasta se mezclan con 30 partes de emulsión "Robbialac" (una emulsión de acetato polivinílico) y se agita hasta que se obtiene una mezcla homogénea, y se aplica a
- 20.
- 25.



una cartulina una película de la muestra. Se obtiene una pigmentación amarillo brillante con propiedades excelentes.

Ejemplo 10

- 60 partes del producto del ejemplo 4 se muelen con
5. bolas con 138 partes de "Epok U9193" que es una solución de resina melamina butilada/formaldehido no modificada en n-butanol y 452 partes de xileno. Se adicionan gradualmente 350 partes de "Epok D2103" que es una solución de resina hidroxilacrílica, una mezcla 1:1 de xileno y n-butanol y se continua
  10. moliendo con bolas. La mezcla resultante tiene un pigmento a aglomerante en relación de 1:5; esto se ajusta a 1:10 mediante la adición de más solución de resina y la pintura se diluye a la viscosidad requerida para el rociado. Artículos apropiados, por ejemplo paneles de aluminio se rocían y luego se ahornan a 120° C durante 30 minutos. Las películas de pintura resultantes tienen solidez excelente a la luz, al calor y a los ácidos, por ejemplo, al manchar los paneles con ácido clorhídrico 0,1N no descolorean al secar, o practicamente no existe efecto detectable en el color al ahornar
  15. los paneles a 180° C durante 30 minutos. Los paneles revestidos resultantes son de un color amarillo transparente muy atractivo y pueden sobrerrociarse con, por ejemplo, una pintura blanca del mismo tipo sin escurrirse el color amarillo y desperdiciar así el nuevo acabado blanco.
  - 20.
  25. Cuando el color (con una relación 1:5 del pigmento



a aglutinante) cuya preparación se describe anteriormente se combina con una pasta apropiada de aluminio finamente pulverizada para una relación de pigmento a aluminio de 75:25 y la mezcla se diluye de nuevo a una viscosidad apropiada para el rociado, puede obtenerse revestimientos metálicos muy atractivos, amarillo verdosos, que tienen asimismo excelentes propiedades de solidez.

Ejemplo 11

10. 15 partes del producto del ejemplo 1 se agitan en 500 partes de dimetilformamida hasta que se obtiene una dispersión uniforme. Esta dispersión se diluye con 8000 partes de dimetilformamida. A esta suspensión se adicionan 1500 partes de polvo de poliacrilonitrilo y la mezcla se agita a alta velocidad hasta que se obtiene una pasta uniforme.
15. Tras desaireación la pasta es apropiada para la preparación de películas y filamentos ya que el pigmento está presente en una forma altamente dispersa no siendo visibles grandes partículas. Se vierten sobre cristal, películas de 20 milésimas de pulgada en grosor y se secan inmediatamente a 120° C durante 15 minutos. Así se obtienen películas amarillas transparentes, de color subido y brillante que muestran solidez excelente a la luz.
- 20.

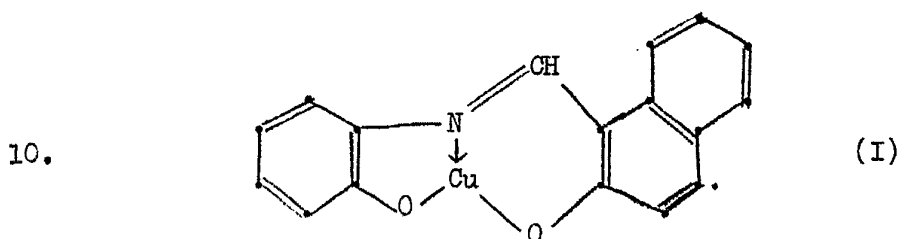




N O T A

Descrito el objeto del presente invento, de declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente británica nº 26.502/69 del 23.5.69.

5. 1. Un procedimiento para la producción de un compuesto azometínico de la fórmula



15. en forma pigmentaria que tiene un tamaño de partículas que no excede de 2,0 micras, caracterizado en que se hace reaccionar conjuntamente 2-hidroxi-1-naftaldehido, 2-aminofenol y un agente cuprificante para formar un compuesto de la fórmula I y en que en este compuesto se realiza simultáneamente o después de la reacción química un tratamiento de acondicionado para desmenuzarlo con objeto de
20. producirlo en forma pigmentaria.



2. Un procedimiento según se define en la reivindicación 1, en el que la forma no pigmentaria se muele con una sal de metal acuoso soluble que se separa subsiguientemente de la mezcla mediante lavado con agua.

5. 3. Un procedimiento según se define en la reivindicación 1, en el que primeramente se hace reaccionar conjuntamente 2-hidroxi-1-naftaldehído y 2-aminofenol bajo condiciones acuosoalcalinas no oxidantes, y por adicionar a ello, mientras se aplica agitación mecánica a la mezcla, una solución acuosa de un agente cuprificante acuoso soluble.

10. 4. Un procedimiento para la producción de un compuesto azometínico.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 20 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 22 de Mayo de 1970

p.a.

RECEIVED  
P.P.  
2  
Firmado por el Sr. J. J. J. J.