

CASE 3-8015/+



Int. Cl.²: CO9B

411494

F.E. 23-9-75

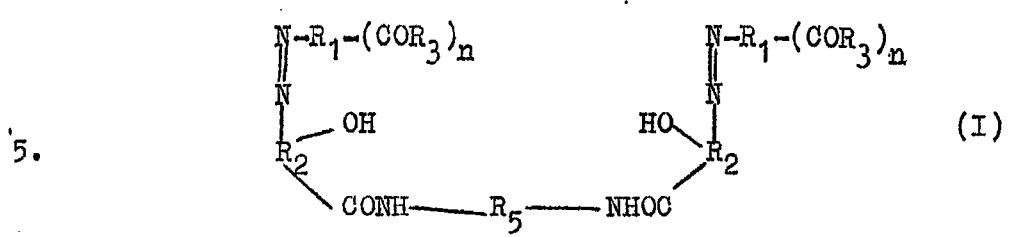
PATENTE 411494
DE
INVENCIÓN

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PIGMENTOS DISAZOICOS" a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

-0-0-0-

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha descubierto que se llega a nuevos y valiosos pigmentos disazoicos, de la fórmula



en la que

- R₁ significa un radical fenilénico;
 - R₂ significa un radical naftalínico en el que los grupos azoico, hidroxílico y -CO- se hallan en
- 10.

411494



posición 1,2,3;

R₃ significa un radical alquílico o arílico;

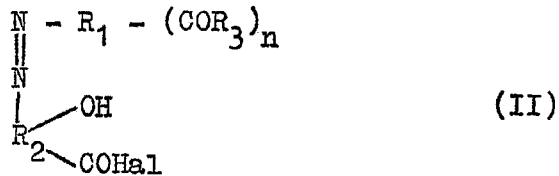
n significa el número 1 ó 2; y

R₅ representa un radical aromático cuando n significa

5. 2 o el grupo -COR₃ se halla en posición orto o para respecto al grupo azoico, mientras que representa un radical aromático distinto de un radical difenilénico cuando n significa 1 y el grupo -COR₃ se halla en posición meta respecto al grupo azoico,

10. si

a) se condensa un haluro de ácido carboxílico de la fórmula



15.

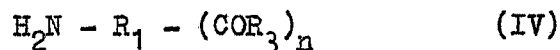
con una diamina de la fórmula



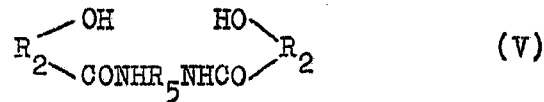
en la relación molar de 2:1;

o bien

20. b) se copula un compuesto diazoico o diazoamínico de una amina de la fórmula



con un dinafteno de la fórmula



25.

en la relación molar de 2:1.

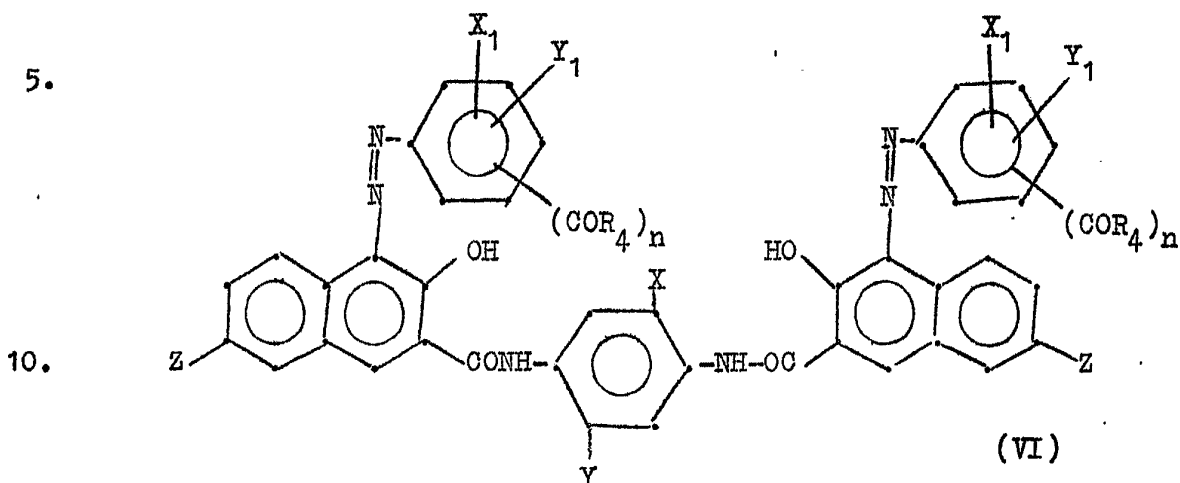
Dado que los colorantes de este invento son pigmentos, quedan excluidos, como se comprende, los grupos hidrosolubilizantes ácidos, en particular los grupos de ácido

411494



sulfónico y ácido carboxílico.

Particular interés presentan los pigmentos azoicos de la fórmula



en la que

15.

X e Y significan átomos de hidrógeno o de halógeno, grupos inferiores de alquilo, alcoxilo, alcoxicarbonilo o alquilsulfonilo o grupos de fenilsulfonilo, nitro, ciano o trifluorometilo;

20.

X₁ e Y₁ significan átomos de hidrógeno o de halógeno, grupos inferiores de alquilo o alcoxilo, grupos de nitro o grupos fenólicos, eventualmente substituidos por átomos de halógeno o grupos inferiores de alquilo o alcoxilo;

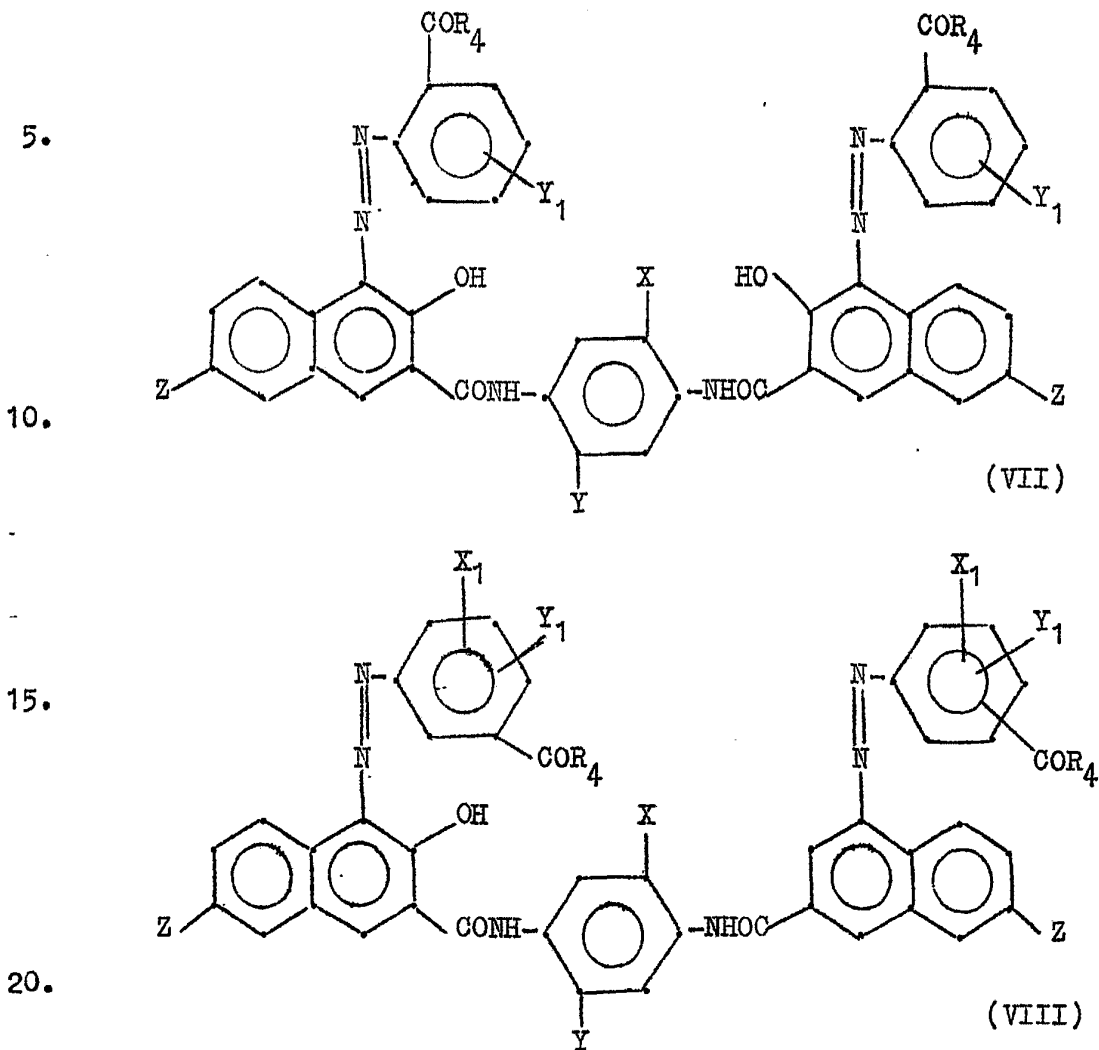
25.

R₄ significa un radical alquílico inferior o un radical fenílico o naftalínico, eventualmente substituido por átomos de halógeno, grupos de alquilo o alcoxilo inferior o grupos de fenilo o fenoxilo;

Z significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo de alcoxilo inferior, un grupo nitro o un grupo ciano y



n significa el número 1 ó 2,
o los de las fórmulas



donde

R_4 , X, X_1 , Y, Y_1 y Z tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes.

25.

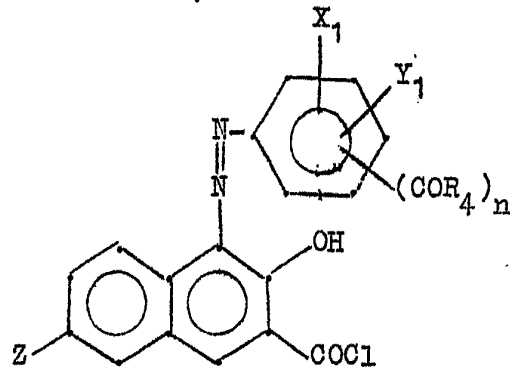
En las definiciones que se han dado y en las que siguen, el concepto "inferior" significa que los sustituyentes supeditados a él tienen de 1 a 6 átomos de carbono.

En concepto de haluros de ácido carboxílico se emplea preferentemente los de la fórmula

411494



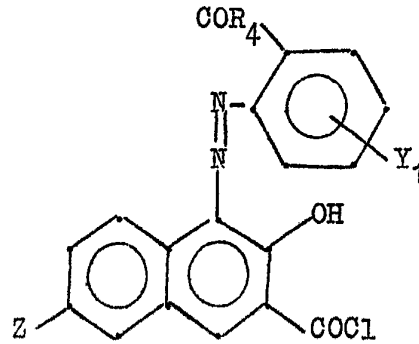
5.



(IX)

y en particular los de las fórmulas

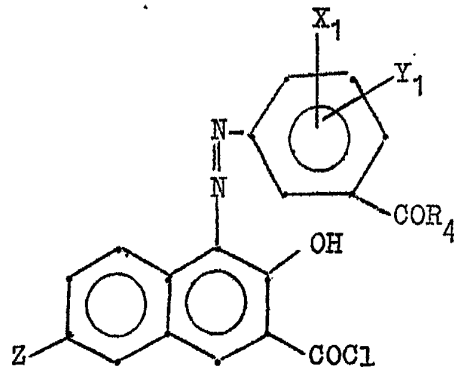
10.



(X)

15.

20.



(XI)

donde

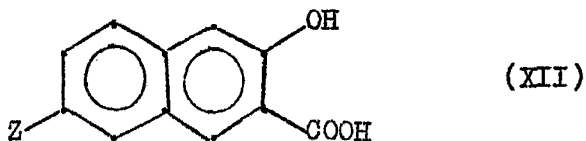
25. R_4 , X_1 , Y_1 , Z y n tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes.

Los ácidos carboxílicos de colorante azoico que forman la base de los haluros de ácido que cabe utilizar según este invento se obtienen mediante copulación del compuesto diazoico de una amina de la fórmula (IV) con un áci-

411494 10 FEB



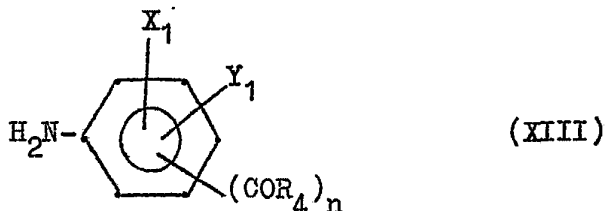
do 2,3-hidroxinaftoico, en particular uno de la fórmula



5. en la que

Z significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo de alcoxilo inferior o un grupo de nitro o ciano.

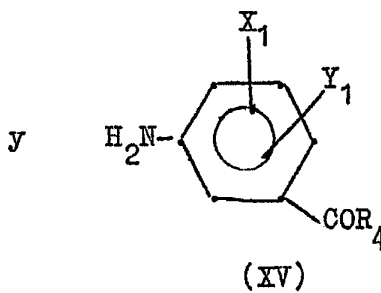
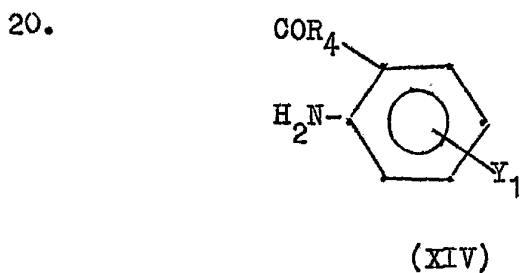
10. En concepto de componentes diazoicos se emplean de preferencia aminas de la fórmula



15. en la que

R4, X1, Y1 y n tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes,

y en particular las de las fórmulas



25. Como ejemplos de componentes diazoicos cabe citar las aminas siguientes:

- la 2-, y 4-amino-acetofenona,
- la 2-, 3-, y 4-amino-benzofenona,
- la 2-amino-5-clorobenzofenona,



- la 2-amino-4-clorobenzofenona,
- la 4-amino-2-clorobenzofenona,
- la 5-amino-2-clorobenzofenona,
- la 5-nitro-2-aminobenzofenona,
- 5. la 2-amino-4-metoxibenzofenona,
- la 4-amino-3-metilbenzofenona,
- la 2-amino-5-metilbenzofenona,
- la 2-, 3- y 4-amino-3',4'-dimetil-benzofenona,
- la 2-, 3- y 4-amino-3',4'-diclorobenzofenona,
- 10. la 2-, 3- y 4-amino-4'-metoxibenzofenona,
- la 2-, 3- y 4-amino-4'-clorobenzofenona,
- la 2-, 3- y 4-amino-4'-bromobenzofenona,
- la 2-, 3- y 4-amino-4'-metilbenzofenona,
- la 2-, 3- y 4-amino-2',4'-dimetilbenzofenona,
- 15. la 4-amino-4'-isopropil-benzofenona,
- la 2-, 3- y 4-amino-2',4'-diclorobenzofenona,
- la 2-, 3- y 4-amino-2',5'-diclorobenzofenona,
- la 2-, 3- y 4-amino-2',4'-dimetoxibenzofenona,
- la 2-amino-3-nitrobenzofenona,
- 20. la 2-amino-4-nitro-4'-metil-benzofenona,
- la 2-amino-5-nitro-4'-metilbenzofenona,
- la 3-amino-4-cloro-benzofenona,
- la 3-amino-6-cloro-benzofenona,
- la 3-amino-4-cloro-4'-metil-benzofenona,
- 25. la 3-amino-6-cloro-4'-metil-benzofenona,
- la 3-amino-4-metoxi-benzofenona,
- la 4-amino-2-cloro-4'-metilbenzofenona,
- la 4-amino-3-metil-4'-clorobenzofenona,
- la 4-amino-3-metoxi-benzofenona,

411494



- la (4-nitro-3-aminofenil)-alfa-naftil-cetona,
- la 4-metoxi-3-amino-3'-cloro-4'-metoxi-benzofenona,
- la 4-metoxi-3-amino-3'-cloro-4'-metil-benzofenona,
- la 3-amino-4-cloro-2',4'-dimetilbenzofenona,
- 5. la 3-amino-4,6-dicloro-benzofenona,
- la 3-amino-4,6-difenoxi-benzofenona,
- la (3-amino-4-clorofenil)-alfa-naftil-cetona,
- la 3-amino-4-metil-4'-fenoxi-benzofenona,
- la 3-amino-4-cloro-4'-fenoxi-benzofenona,
- 10. la 3-amino-4-cloro-3',4'-dimetil-benzofenona,
- la 3-amino-4-cloro-2',4'-dimetil-benzofenona,
- la 3-amino-4-cloro-4'-acetoxi-benzofenona,
- la 4-nitro-3-amino-4'-clorobenzofenona,
- el 1-amino-3,5-dibenzoil-benceno,
- 15. el 1-amino-2,5-dibenzoil-benceno,
- la 3-amino-4-metoxi-6-cloro-benzofenona,
- la 3-amino-4,6-dicloro-4'-metoxi-benzofenona,
- la 3-amino-2,6-dicloro-benzofenona,
- la 3-amino-4-cloro-3'-metil-4'-metoxi-benzofenona,
- 20. la 3-amino-4,6-dimetoxi-benzofenona,
- la 3-amino-4-cloro-2',4',6'-trimetil-benzofenona y
- el 1-amino-3,5-(4',4''-dimetilbenzoil)-benceno.

25. Los ácidos carboxílicos de colorante azoico obtenidos se tratan con agentes capacitados para convertir los ácidos carboxílicos en sus haluros (por ejemplo, los cloruros o los bromuros); así, en particular, con haluros de fósforo (como el pentacloruro de fósforo o el tricloruro o el pentabromuro de fósforo), con oxihaluros de fósforo y, preferentemente, con cloruro de tionilo.

411494

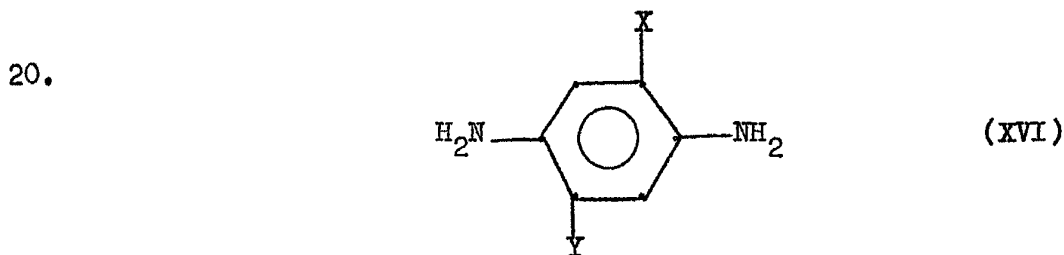
10 FEB.



5. El tratamiento con tales agentes halogenantes de los ácidos se efectúa de conveniencia en disolventes orgánicos indiferentes, como dimetilformamida, clorobencenos (por ejemplo, mono- ó di-clorobenceno), tolueno, xileno o nitrobencono; en el caso de los cinco últimos, eventualmente con adición de dimetilformamida.

10. Para la preparación de los haluros de ácido carboxílico conviene por lo general secar primeramente los compuestos azoicos preparados en medio acuoso o bien descargar los del agua acetótricamente por ebullición en un disolvente orgánico. El secado acetropo puede, si se quiere, realizarse inmediatamente antes del tratamiento con los agentes halogenantes de ácido.

15. A tenor de este procedimiento, los haluros de ácido monocarboxílico así obtenibles se condensan, en la relación molar de 2:1, con diaminas aromáticas, preferentemente con fenilendiaminas o diaminodifenileno. Se emplean de preferencia 1,4-diaminobencenos de la fórmula

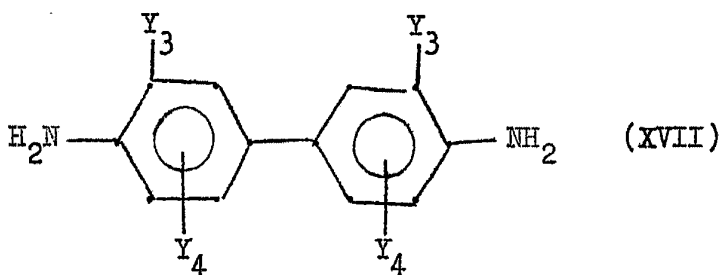


en la que

25. X e Y tienen el mismo significado que se les ha atribuído antes.

Igualmente se consiguen colorantes muy buenos con aminas de la serie difenólica, en particular las de la fórmula

411494



5.

donde

Y_3 e Y_4 significan átomos de hidrógeno o de halógeno o grupos inferiores de alquilo, alcóxicarbonilo o alcóxilo.

10.

Como ejemplos cabe reseñar las aminas siguientes:

- el 1,4-diaminobenceno,
- el 1,4-diamino-2-clorobenceno,
- el 1,4-diamino-2-bromobenceno,
- el 1,4-diamino-2,5-diclorobenceno,

15.

- el 1,4-diamino-2-metilbenceno,
- el 1,4-diamino-2,5-dimetilbenceno,
- el 1,4-diamino-2-metoxibenceno,
- el 1,4-diamino-2,5-dimetoxibenceno,
- el 1,4-diamino-2,5-dietoxibenceno,

20.

- la 2-ciano-1,4-fenilendiamina,
- la 2-trifluorometil-1,4-fenilendiamina,
- la 2-cloro-5-metil-1,4-fenilendiamina,
- la 2-cloro-5-metoxi-1,4-fenilendiamina,
- la 2-metil-5-metoxi-1,4-fenilendiamina,

25.

- el 4,4'-diaminodifenilo,
- el 3,3'-dicloro-4,4'-diaminofenilo,
- el 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodifenilo,
- el 3,3'-dimetoxi-4,4'-diaminodifenilo,
- el 2,2'-dimetoxi-5,5'-dicloro-4,4'-diaminodifenilo,

411494



- el 3,3',5,5'-tetracloro-4,4'-diaminodifenilo,
el 2,2',5,5'-tetracloro-4,4'-diaminodifenilo,
el 3,3'-dicloro-5,5'-dimetil-4,4'-diaminodifenilo,
el 2,2'-dicloro-5,5'-dimetil-4,4'-diaminodifenilo,
5. el éster dimetílico de ácido 4,4'-diamino-difenil-3,3'-
-dicarboxílico,
el 2-metilsulfon-1,4-diaminobenceno,
el 2-(4'-metilfenilsulfon)-1,4-diaminobenceno,
la 1,5-diamino-naftalina,
10. la 1,4-diamino-naftalina,
el éter 4,4'-diamino-difenílico,
la 4,4'-diamino-difenilcetona,
la 4,4'-diamino-difenilsulfona,
la 3,3'-diamino-4,4'-dimetil-difenilsulfona,
15. el 4,4'-diamino-difenilmetano,
el 4,4'-diamino-3,3'-dimetil-difenilmetano,
el sulfuro de 4,4'-diamino-difenilo,
la 4,4'-diamino-difenilurea,
el 4,4'-diamino-difenilestilbeno,
20. el óxido de 2,7-diamino-difenileno,
el 2,7-diamino-fluoreno,
la 2,7-diamino-fluorenona,
el 2,7-diamino-carbazol y
el 3,6-diamino-carbazol.

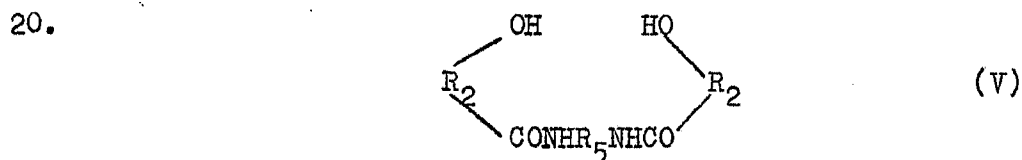
25. La condensación entre los haluros de ácido carboxílico del tipo indicado al principio y las aminas se efectúa convenientemente en medio anhidro. En estas condiciones se desarrolla por lo general con sorprendente facilidad aún a temperaturas que se hallan en el intervalo de

411494

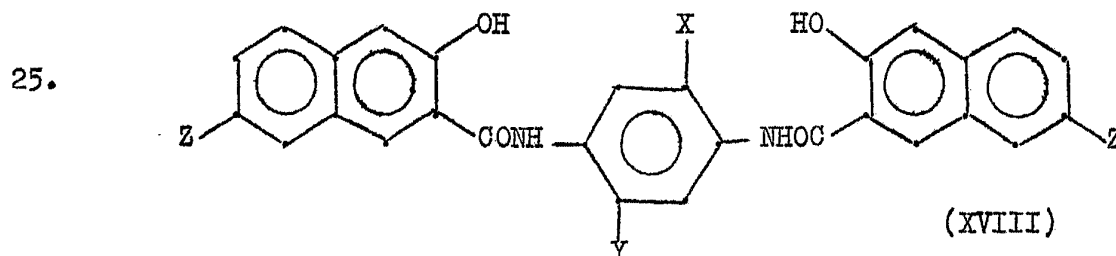


- ebullición de los disolventes orgánicos normales, como el tolueno, el monoclorobenceno, el diclorobenceno, el triclorobenceno, el nitrobenzono y similares. Para acelerar la reacción se recomienda generalmente emplear un aceptor de ácido, como acetato sódico anhidro o piridina. Los colorantes que se obtienen son en parte cristalinos y en parte amorfos y la mayoría de las veces se consiguen con muy buen rendimiento y en estado puro. Es conveniente segregar primeramente los cloruros de ácido obtenidos de los ácidos carboxílicos. Pero en muchos casos puede renunciarse sin detrimento a la segregación de los cloruros de ácido y efectuarse la condensación a continuación inmediata de la preparación de los cloruros de ácidos carboxílicos.

- Según una modalidad modificada de realización del procedimiento de este invento, se llega a los nuevos colorantes si se copula, en la relación molar de 2:1, un compuesto diazoico o diazoamínico de una mina de la fórmula IV, y en particular una de las fórmulas XIII, XIV ó XV, con una arilida de ácido 2,3-hidroxinaftoico de la fórmula



y particularmente una de la fórmula



donde

411494



X, Y y Z tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes.

Las arilidas de ácido 2,3-hidroxinaftoico necesarias para este fin son preparables por método ya conocido, a partir de un ácido 2,3-hidroxinaftoico, eventualmente substituído en posición 6, y una arilendiamina, en medio anhidro (como tolueno, xileno, clorobenceno, etc.) y con influencia de un agente de condensación (como el tricloruro de fósforo).

5. La copulación se produce por adición gradual de la solución acuosoalcalina del componente de copulación a la solución ácida de la sal de diazonio. La cantidad de hidróxido alcalino que hay que emplear para la solución del componente de copulación se mide de conveniencia tal que sea suficiente para neutralizar el ácido mineral que durante la copulación se desprende de la sal de diazonio. La copulación se realiza convenientemente con un pH de 4 a 6. El pH se ajusta con ventaja mediante adición de un amortiguador. En calidad de amortiguadores entran en cuenta, por ejemplo, las sales (en particular, las sales alcalinas) del ácido fórmico, del ácido fosfórico o, en especial, del ácido acético. La solución alcalina del componente de copulación contiene de conveniencia un agente humectante, dispersante o emulgente; por ejemplo, un sulfonato de aralquilo (como el sulfonato de dodecílbenzeno o la sal sódica del ácido 1,1-naftilmetansulfónico), productos de policondensación de óxido de alquilenos (como el producto de la acción del óxido de etileno sobre el p-terciocetilfenol) y ésteres alquílicos de sulforricinooleatos (por ejemplo, sulforricinooleatos de
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



411494

- n-butilo). La dispersión de los componentes de copulación puede contener también con ventaja coloides protectores (por ejemplo, metilcelulosa) o cantidades menores de disolventes orgánicos inertes, insolubles en agua o difícilmente solubles en agua (por ejemplo, hidrocarburos aromáticos, eventualmente halogenados o nitrados, como benceno, tolueno, xileno, clorobenceno, diclorobenceno o nitrobenceno, lo mismo que halohidrocarburos alifáticos, como el tetracloruro de carbono o el tricloroetileno) y aún disolventes orgánicos miscibles con el agua (como acetona, etileno, éter monometílico de glicol, metiletilcetona, metanol, etanol o isopropanol).
- 5.
- 10.

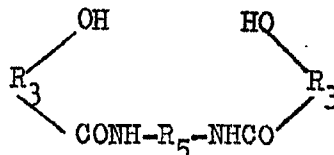
- La copulación puede realizarse también con ventaja uniéndola continuamente en una boquilla mezcladora una solución ácida de la sal de diazonio con una solución alcalina del componente de copulación, lo que hace que se produzca una copulación inmediata de los componentes. Hay que procurar que el componente diazoico y el componente de copulación se hallen en la boquilla mezcladora en cantidades equimoleculares, aunque un pequeño exceso del componente de copulación resulta ventajosa. Esto se logra de la manera más sencilla regulando el pH del líquido en la boquilla mezcladora. También hay que cuidar de que en la boquilla mezcladora se produzca una intensa turbulencia de ambas soluciones.
- 15.
- 20.
- 25.
- La dispersión de colorante que resulta se extrae continuamente de la boquilla mezcladora y el colorante se separa por filtración.

La copulación puede efectuarse también calentando un compuesto diazoamínico de la amina de la fórmula IV con



411494

un nafteno de la fórmula.



5. en un disolvente orgánico (eventualmente, en un disolvente orgánico acuoso) y, de preferencia, en presencia de un ácido.

Las arildiazoamidas que deben utilizarse según este procedimiento se obtienen por procedimiento conocido mediante condensación de una sal de arildiazonio con una amina primaria o, de preferencia, con una amina secundaria. Para este fin son aptas las más diversas aminas, por ejemplo:

- aminas alifáticas, como
15. la metilamina,
la etilamina,
la etanolamina,
la propilamina,
la butilamina,
20. la hexilamina

y en particular

- la dimetilamina,
la dietilamina,
la dietanolamina,
25. la metiletanolamina,
la dipropilamina o
la dibutilamina;
el ácido aminoacético,
el ácido metilaminoacético,

411494



- el ácido butilaminoacético,
- el ácido aminoetansulfónico,
- el ácido metilaminoetansulfónico,
- el ácido guaniletansulfónico y
- 5. el ácido beta-aminoetil-sulfúrico;
- aminas alicíclicas, como
 - la ciclohexilamina,
 - la N-metilciclohexilamina y
 - la diciticlohexilamina;
- 10. - aminas aromáticas, como
 - el ácido 4-aminobenzoico,
 - el ácido sulfanílico,
 - el ácido 4-sulfo-2-aminobenzoico,
 - la (4-sulfofenil)-guanidina,
 - 15. el ácido 4-N-metilaminobenzoico,
 - el ácido 4-etilaminobenzoico,
 - el ácido 1-aminonaftalin-4-sulfónico y
 - el ácido 1-aminonaftalin-2,4-disulfónico;
 - aminas heterocíclicas, como
- 20. la piperidina,
- la norfolina,
- la pirrolidina y
- el dihidroindol;
- y por último también
- 25. la cianamida sódica o
- la dicianidamida.

Normalmente, los compuestos diazoamínicos que se obtienen son difícilmente solubles en agua fría y pueden separarse en forma cristalizada del medio reaccional, even-

411494 10



5. tualmente después de salificación. En muchos casos, las tortas de prensa húmedas pueden emplearse para la transformación ulterior. En algunas circunstancias puede resultar conveniente deshidratar las diazoamidas antes de la reacción, mediante secado en vacío, o, después de la suspensión en un disolvente de la torta de prensa húmeda, excluir el agua mediante destilación azeotrópica.

10. La copulación del compuesto diazoamínico con el nafteno se efectúa en un disolvente orgánico (por ejemplo, clorobenceno, o-diclorobenceno, nitrobenzono, piridina, etilenglicol, éter monometílico o monoetilico de etilenglicol, dimetilformamida, ácido fórmico o ácido acético). Cuando se emplean disolventes que son miscibles con el agua no es necesario emplear los compuestos diazoamínicos en forma anhidra. Pueden emplearse, por ejemplo, las tortas del filtro de succión húmedas de agua. El desdoblamiento del compuesto diazoamínico que precede a la copulación se realiza en medio ácido. Si se emplean disolventes neutros, es necesaria la adición de un ácido (por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fórmico o ácido acético).

20. La copulación se realiza convenientemente en caliente, de preferencia a temperaturas entre 80 y 180°C, y se desarrolla por lo general con mucha rapidez y por completo.

25. Por último, la copulación puede también llevarse a cabo suspendiendo en un disolvente orgánico la amina que se ha de diazoar y el componente de copulación, en la relación molar de 2:1, y tratando la suspensión con un agente diazoante, en particular con un éster del ácido nítrico,

411494



como el nitrito de metilo, de etilo, de butilo, de amilo o de octilo.

- Gracias a su insolubilidad, los pigmentos resultantes pueden aislarse de las mezclas reaccionales mediante filtración. Dado que los productos secundarios quedan en solución, los pigmentos que se obtienen aparecen con extraordinaria pureza. Para los pigmentos que se obtienen por la vía de la copulación acuosa está indicado en tratamiento posterior con disolventes orgánicos. Otras ventajas más del procedimiento de este invento son el alto rendimiento, la forma favorable para la técnica pigmentaria y la constancia de las propiedades de los pigmentos obtenidos.
- 5.
- 10.

- Los nuevos colorantes constituyen valiosos pigmentos que, en forma finamente diluída, pueden emplearse para la pigmentación de material orgánico de peso molecular alto; por ejemplo, éteres y ésteres de celulosa, como etilcelulosa, nitrocelulosa, acetato de celulosa, butirato de celulosa, poliamidas y poliuretanos o poliésteres, resinas naturales o sintéticas, como resinas de polimerización o resinas de condensación, por ejemplo aminoplastos, en particular resinas de urea-formaldehído y resinas de melamina-formaldehído, resinas alquídicas, fenoplastos, policarbonatos, poliolefinas, como poliestireno, cloruro de polivinilo, polietileno, polipropileno, poliacrilonitrilo y éster de ácido poliacrílico, goma, caseína, silicona y resinas de silicona, individualmente o en mezclas. Para ello es indiferente que dichos compuestos de peso molecular alto se hallen en forma de masas plásticas, de fusiones o de soluciones para hilar, barnices, materias de pintura o colores para estampar. Según
- 15.
- 20.
- 25.

411494



la finalidad de empleo, resulta ventajoso emplear los nuevos pigmentos como matizadores o en forma de preparados.

5. En los ejemplos que siguen, mientras no se haga constar otra cosa, las partes significan partes en peso y los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

EJEMPLO 1

10. En 180 partes de clorobenceno, 3,2 partes de dimetilformamida y 9,5 partes de cloruro de tionilo se calientan a temperatura de 55 a 60° durante 8 horas 22 partes del ácido carboxílico de colorante monoazoico, seco, obtenido mediante copulación con ácido acético de 2-amino-5-cloro-benzofenona, diazoada, y ácido 2,3-hidroxinaftoico.

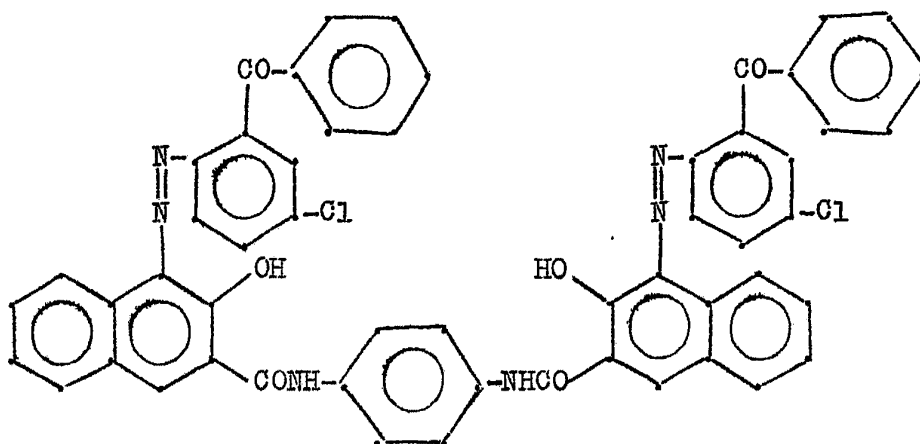
15. Luego se deja enfriar, se separa por filtración el cloruro de ácido carboxílico de colorante, cristalizado uniformemente, se le lava con un poco de benceno y se le seca en vacío a temperatura de 50 a 60°. Se obtienen 21,0 partes (93% de la teoría).

20. 2,3 partes de este cloruro de ácido carboxílico de colorante se calientan a temperatura de 140 a 145°, durante 12 horas, con 0,28 partes de 1,4-fenilendiamina, en 100 partes de o-diclorobenceno. Luego se separa por filtración a 100° el pigmento formado y se le lava con o-diclorobenceno caliente, a continuación con metanol y por último
25. con agua. Después de secar en vacío a temperatura de 80 a 90°, se obtienen 1,8 partes de un pigmento rojo de grano suave. Este pigmento corresponde a la fórmula

411494



5.



10.

y tñe las materias sintéticas, como el cloruro de polivinilo, lo mismo que los barnices, en matices rojos de excelente resistencia a la migración, al sobrelaqueado y a la luz.

15.

En la tabla que sigue se describen otros derivados amídicos de colorantes azoicos que se obtienen cuando, siguiendo las indicaciones anteriores, se condensan dos moléculas del cloruro de ácido del colorante azoico a base del componente diazoico mencionado en la columna I y el componente de copulación mencionado en la columna II con 1 mol de la diamina mencionada en la columna III. En la columna

20.

IV se indica el matiz de una hoja de cloruro de polivinilo teñida con el pigmento.

TABLA

	I	II	III	IV	
25.	1	2-amino-5-cloro benzofenona	ácido 2,3-hidro xinaftoico	2-cloro-1,4-fenilendiamina	rojo
	2	"	"	2-metoxi-5-metil-1,4-fenilendiamina	pardo .
	3	"	"	2-metoxi-5-cloro-1,4-fenilendiamina	"



411494

	I	II	III	IV
	2-amino-5-cloro benzofenona	ácido 2,3-hidro xinaftoico	2-metil-5-cloro -1,4-fenilen- diamina	pardo
5.	"	"	2-trifluorometil -1,4-fenilen- diamina	rojo
	"	"	3,3'-dicloroben cidina	"
	"	"	2,5-dimetoxi- -1,4-fenilen- diamina	burdeos
10.	"	"	2,5-dietoxi- -1,4-fenilen- diamina	"
	"	"	2,5-dimetil-1,4 -fenilendiami- na	"
15.	"	"	2-metoxi-1,4-fe nilendiamina	"
	"	ácido 6-metoxi- -2,3-hidroxi- naftoico	1,4-fenilendia- mina	"
	"	ácido 6-bromo- -2,3-hidroxi- -naftoico	"	rojo
20.	"	ácido 6-nitro- -2,3-hidroxi- -naftoico	"	pardo
	"	ácido 6-ciano- -2,3-hidroxi- -naftoico	"	burdeos
	2-amino-5-nitro benzofenona	ácido 2,3-hidro xinaftoico	"	pardo
25.	"	"	2-cloro-1,4-fe nilendiamina	burdeos
	"	"	2,5-dimetil-1,4 -fenilendiami- na	"



973

411494

	I	II	III	IV
	18 2-amino-5-nitro benzofenona	ácido 2,3-hidro xinaftoico	2,5-dicloro-1,4 -fenilendiami na	pardo
5.	19 2-amino-benzofe nona	"	1,4-fenilendia mina	escarlata
	20 "	"	2-cloro-1,4-fe nilendiami na	rojo
	21 "	"	2,5-dicloro-1,4 -fenilendiami na	escarlata
10.	22 "	"	2-cloro-5-metil -1,4-fenilen diamina	rojo
	23 "	"	2-cloro-5-metoxi -1,4-fenilen diamina	"
	24 "	"	2,5-dimetil-1,4 -fenilendiami na	"
15.	25 "	"	2,5-dimetoxi -1,4-fenilen diamina	burdeos
	26 "	"	3,3'-dicloroben cidina	escarlata
20.	27 4-aminoacetofe nona	"	1,4-fenilendia mina	rojo
	28 2-amino-5-cloro benzofenona	"	2-ciano-1,4-fe nilendiami na	escarlata
	29 "	"	1,5-diaminonaf talina	burdeos
	30 "	"	3,3'-dicarbome toxibencidina	pardo
25.	31 "	"	sulfuro de 4,4' -diamino-dife nilo	rojo azulado
	32 "	"	4,4'-diamino-di fenilmetano	rojo
	33 "	"	4,4'-diamino-di fenilurea	"

411494



373

	I	II	III	IV
	34 3-amino-4,3',4'-trimetilbenzofenona	ácido 2,3-hidroxinaftoico	parafenilendiamina	rojo
5.	35 "	"	2-cloro-1,4-diaminobenceno	"
	36 "	"	2,5-dimetil-1,4-diaminobenceno	"
	37 "	"	2-cloro-5-metoxi-1,4-diaminobenceno	"
10.	38 "	"	2,5-dimetoxi-1,4-diaminobenceno	burdeos
	39 "	"	2-metoxi-1,4-diaminobenceno	"
15.	40 4-cloro-3-amino-benzofenona	"	1,4-diaminobenceno	pardo
	41 "	"	2-cloro-1,4-diaminobenceno	"
	42 2-amino-5-nitrobenzofenona	"	2-cloro-5-metil-1,4-diaminobenceno	"
20.	43 "	"	2-metoxi-1,4-diaminobenceno	burdeos
	44 "	"	3,3'-diclorobencidina	"
	45 "	"	1,5-diaminobenceno	rojo
25.	46 "	"	sulfuro de 4,4'-diaminodifenilo	"
	47 "	"	4,4'-diaminodifenilmetano	escarlata
	48 "	"	2,3,5,6-tetracloro-1,4-diaminobenceno	"



411494

	I	II	III	IV
	49 2-amino-5-nitro benzofenona	ácido 2,3-hidro xinaftoico	2-ciano-1,4-dia minobenceno	anaran- jado
5.	50 1-amino-3,5-di benzoi l benceno	"	1,4-diaminoben- ceno	"
	51 "	"	2-cloro-1,4-dia minobenceno	"
	52 "	"	2,5-dimetil-1,4 -diaminobence- no	rojo
10.	53 "	"	2-cloro-5-metoxi -1,4-diamino- benceno	pardo
	54 4-amino-2-cloro benzofenona	"	1,4-diaminoben- ceno	rojo
	55 "	"	2,5-dicloro-1,4 -diaminobence- no	escarlata
15.	56 "	"	2,5-dimetil-1,4 -diaminobence- no	burdeos
	57 "	"	2-cloro-1,4-dia minobenceno	escarlata
20.	58 (3-amino-4-clo rofenil)-alfa- -naftilcetona	"	1,4-diaminoben- ceno	pardo
	59 "	"	2-cloro-1,4-dia minobenceno	"
	60 "	"	2,5-dicloro-1,4 -diaminobence- no	"
25.	61 3-amino-4-cloro -2',4'-dimetil benzofenona	"	1,4-diaminoben- ceno	rojo
	62 "	"	1,4-diamino-2- -clorobenceno	"
	63 "	"	1,4-diamino-2,5 -dimetilbence- no	pardo



411494

5.

10.

15.

20.

25.

	I	II	III	IV
64	3-amino-4-cloro-2',4'-dimetilbenzofenona	ácido 2,3-hidroxinaftoico	1,4-diamino-2,5-dimetoxibenceno	pardo
65	"	"	1,4-diamino-2-cloro-5-metilbenceno	"
66	"	"	1,4-diamino-2-ciano-benceno	rojo
67	3-amino-4,4'-diclorobenzofenona	"	1,4-diaminobenceno	pardo
68	"	"	1,4-diamino-2-clorobenceno	"
69	3-amino-4-cloro-4'-metilbenzofenona	"	"	rojo
70	"	"	1,4-diaminobenceno	anaranjado
71	"	"	1,4-diamino-2,5-diclorobenceno	escarlata
72	"	"	1,4-diamino-2-cloro-5-metilbenceno	rojo
73	"	"	1,4-diamino-2,5-dimetilbenceno	"
74	"	"	1,4-diamino-2-cloro-5-metoxibenceno	pardo
75	3-amino-4'-cloro-4,3'-dimetoxibenzofenona	"	1,4-diaminobenceno	rojo azulado
76	"	"	1,4-diamino-2-clorobenceno	"
77	"	"	1,4-diamino-2,5-diclorobenceno	"

411494



5.

10.

15.

20.

25.

	I	II	III	IV
78	3-amino-4'-cloro-4,3'-dime-toxibenzofeno-na	ácido 2,3-hidro-xinaftoico	1,4-diamino-2--cloro-5-metilo	rojo azu-lado
79	3-amino-4-metil-4'-clorobenzofenona	"	"	rojo
80	"	"	1,4-diamino-2--clorobenceno	"
81	3-amino-4-cloro-3',4'-dimetil-benzofenona	"	"	"
82	"	"	1,4-diaminoben-ceno	anaran-jado
83	"	"	1,4-diamino-2,5--diclorobence-no	rojo
84	"	"	1,4-diamino-2--cloro-5-metil-benceno	"
85	"	"	1,4-diamino-2,5--dimetilbence-no	"
86	3-amino-4,4'-di-metil-benzofe-nona	"	"	"
87	"	"	1,4-diamino-2,5--dimetoxibence-no	burdeos
88	3-amino-4-metoxi--benzofenona	"	"	"
89	"	"	1,4-diamino-2,5--diclorobence-no	rojo azu-lado
90	"	"	1,4-diamino-2--cloro-5-metoxi--benceno	"
91	"	"	1,4-diamino-2,5--dimetilbence-no	"

411494



	I	II	III	IV
	92 3-amino-4-metil-4'-metoxi-benzofenona	ácido 2,3-hidroxinaftoico	2,5-dimetil-1,4-diaminobenceno	burdeos
5.	93 "	"	1,4-diamino-2-metoxibenceno	"
	94 3-amino-4,6-dicloro-benzofenona	"	1,4-diaminobenceno	escarlata
	95 "	"	1,4-diamino-2-clorobenceno	"
10.	96 "	"	1,4-diamino-2,5-diclorobenceno	"
	97 "	"	1,4-diamino-2-cloro-5-metilbenceno	rojo
	98 "	"	1,4-diamino-2-cloro-5-metoxibenceno	"
15.	99 "	"	1,4-diamino-2,5-dimetilbenceno	"
	100 "	"	1,4-diamino-2,5-dimetoxibenceno	burdeos
20.	101 "	"	1,4-diamino-2-metoxibenceno	rojo
	102 (3-amino-4-metilfenil)-4'-difenilcetona	"	1,4-diamino-2,5-dimetilbenceno	rojo azulado
	103 3-amino-4,4'-dimetil-3'-cloro-benzofenona	"	1,4-diaminobenceno	rojo
25.	104 "	"	1,4-diamino-2,5-diclorobenceno	"
	105 "	"	1,4-diamino-2-cloro-5-metoxibenceno	"

411494



1973

5.

10.

15.

20.

25.

	I	II	III	IV
106	3-amino-4,4'-di metil-3'-cloro -benzofenona	ácido 2,3-hidro xinaftoico	3,3'-dicloroben cidina	anaran- jado
107	3-amino-4-metil -2',5'-dimetoxi benzofenona	"	1,4-diamino-2,5 -dimetilbence- no	rojo
108	3-amino-4,2',5'- -trimetilbenzo fenona	"	1,4-diamino-2,5 -diclorobence- no	anaran- jado
109	"	"	1,4-diamino-2,5 -dimetilbence- no	rojo
110	3-amino-4,2'-di metil-5'-cloro -benzofenona	"	1,4-diaminoben- ceno	pardo
111	"	"	1,4-diamino-2,5 -dimetilbence- no	rojo
112	"	"	1,4-diamino-2- -cloro-5-metoxi benceno	pardo
113	3-amino-4-metoxi -4'-etoxi-ben- zofenona	"	1,4-diaminoben- zofenona	rojo azu- lado
114	"	"	1,4-diamino-2,5 -dimetoxibence no	burdeos
115	3-amino-4-cloro -2',4'-dimetil benzofenona	"	1,4-diamino-2- -metoxibenceno	pardo
116	3-amino-4-metil benzofenona	"	1,4-diaminoben- ceno	rojo azu- lado
117	"	"	1,4-diamino-2,5 -dimetilbence- no	"
118	"	"	1,4-diamino-2- -metoxi-5-clo- robenceno	"
119	"	"	1,4-diamino-2,5 -dimetoxibence no	"



411494

5.

10.

15.

20.

25.

	I	II	III	IV
120	3-amino-4-metil benzofenona	ácido 2,3-hidro xinaftoico	1,4-diamino-2-metoxibenceno	rojo azulado
121	1-amino-3,5-di-(4',4"-dimetil benzoil)-benceno	"	1,4-diaminobenceno	escarlata
122	"	"	1,4-diamino-2,5-dimetoxibenceno	pardo
123	3-amino-4-metil-2',4'-dicloro benzofenona	"	1,4-diaminobenceno	rojo
124	"	"	1,4-diamino-2-clorobenceno	"
125	"	"	1,4-diamino-2,5-diclorobenceno	"
126	"	"	1,4-diamino-2,5-dimetilbenceno	rojo azulado
127	"	"	1,4-diamino-2-cloro-5-metoxibenceno	rojo
128	3-amino-4-cloro-2',5'-dimetil benzofenona	"	"	pardo
129	"	"	1,4-diaminobenceno	"
130	"	"	1,4-diamino-2,5-dimetilbenceno	"
131	3-amino-4-cloro-2'-metil-4'-metoxibenzofenona	"	"	"
132	"	"	1,4-diamino-2,5-diclorobenceno	rojo
133	"	"	1,4-diamino-2,5-dimetilbenceno	pardo

411494



	I	II	III	IV
5.	134 3-amino-4-cloro -2'-metil-4'- -metoxibenzofe nona	ácido 2,3-hidro xinaftoico	1,4-diamino-2- -cloro-5-metoxi benceno	pardo
	135 "	"	1,4-diamino-2,5 -dimetoxibence no	"
	136 "	"	1,4-diamino-2- -metoxibenceno	"
10.	137 3-amino-4-metil -2',4'-dicloro benzofenona	"	"	burdeos
	138 "	"	1,4-diamino-2,5 -dimetoxibence no	"
	139 2-amino-4-cloro -4'-metilbenzo fenona	"	1,4-diaminoben- ceno	rojo
15.	140 "	"	1,4-diamino-2- -clorobenceno	"
	141 "	"	1,4-diamino-2- -cloro-5-metoxi benceno	pardo
	142 "	"	1,5-diaminonaf- talina	"
20.	143 "	"	1,4-diamino-2- -metoxibenceno	rojo
	144 "	"	1,4-diamino-2,5 -diclorobence- no	anaran- jado
	145 "	"	1,4-diamino-2- -cloro-5-metoxi benceno	pardo
25.	146 "	"	1,4-diamino-2,5 -dimetilbence- no	"
	147 "	"	1,4-diamino-2,5 -dimetoxibence no	"



41149410

	I	II	III	IV
	148 4-amino-3-metil-4'-clorobenzofenona	ácido 2,3-hidroxinaftoico	1,4-diamino-2,5-dimetilbenceno	rojo
5.	149 "	"	1,4-diamino-2-cloro-5-metoxibenceno	"
	150 "	"	1,5-diaminonaftalina	pardo
	151 4-amino-3,4'-dimetilbenzofenona	"	1,4-diaminobenceno	"
10.	152 4-amino-3-metilbenzofenona	"	1,4-diamino-2-clorobenceno	rojo
	153 "	"	1,4-diamino-2-metoxibenceno	pardo
	154 4-amino-3-metil-4'-metoxibenzofenona	"	1,4-diaminobenceno	rojo
15.	155 "	"	1,4-diamino-2,5-dimetilbenceno	"
	156 "	"	1,4-diamino-2,5-dimetoxibenceno	pardo
20.	157 3-amino-4,6,4'-triclorobenzofenona	"	"	rojo
	158 "	"	1,4-diamino-2-clorobenceno	escarlata
	159 "	"	1,4-diamino-2,5-dimetilbenceno	rojo
25.	160 "	"	1,4-diamino-2,5-dimetoxibenceno	pardo
	161 4-amino-4'-clorobenzofenona	"	"	"
	162 "	"	1,4-diamino-2-metoxibenceno	"

411494



	I	II	III	IV
	163 4-amino-4'-clorobenzofenona	ácido 2,3-hidroxinaftoico	1,4-diaminobenceno	rojo
5.	164 "	"	1,4-diamino-2-clorobenceno	"
	165 "	"	1,4-diamino-2,5-diclorobenceno	pardo
	166 "	"	1,4-diamino-2-cloro-5-metilbenceno	"
10.	167 "	"	1,4-diamino-2,5-dimetilbenceno	"
	168 4-amino-benzofenona	"	1,4-diaminobenceno	rojo
	169 4-amino-4'-metilbenzofenona	"	"	"
15.	170 4-amino-4'-metoxibenzofenona	"	"	"
	171 4-amino-2',4'-diclorobenzofenona	"	"	"
20.	172 3-amino-4',6'-dicloro-4'-metilbenzofenona	"	"	escarlata
	173 4-amino-3-nitro-4'-clorobenzofenona	"	"	rojo
	174 "	"	1,4-diamino-2-clorobenceno	pardo
25.	175 4-amino-2-cloro-2',5'-dimetilbenzofenona	"	1,4-diamino-2-cloro-5-metilbenceno	rojo
	176 3-amino-4-metil-2',4'-diclorobenzofenona	"	1,3-diamino-5-carbometoxibenceno	"
	177 "	"	1,4-diamino-3-p-tolilsulfonilbenceno	pardo

411494



	I	II	III	IV
	178 3-amino-4-metil -2',4'-dicloro benzofenona	ácido 2,3-hidro xinaftoico	1,4-diamino-3- -metil-sulfo- nilbenceno	rojo
5.	179 "	"	1,4-diamino-3- -nitrobenceno	"
	180 "	"	1,4-diamino-3- -trifluorometil benceno	"
	181 3-amino-4-p-clo rofenoxi-benzo fenona	"	1,4-diamino-2- -clorobenceno	"
10.	182 3-amino-4-p-me toxifenoxi-ben zofenona	"	"	"
	183 "	"	1,4-diamino-ben ceno	"
	184 3-amino-4-fenoxi benzofenona	"	1,4-diaminoben ceno	"
15.	185 3-amino-4-p-me tilfenoxi-ben zofenona	"	1,4-diamino-2- -clorobenceno	"
	186 "	"	1,4-diamino-2,5 -dimetilbenceno	pardo
	187 3-amino-4-cloro -4'-fenoxi-ben zofenona	"	1,4-diamino-2,5 -dimetoxibence no	"
20.	188 4-amino-4'-iso propil-benzofe nona	"	1,4-diaminoben ceno	rojo
	189 (4-nitro-3-ami nofenil)-alfa -naftilcetona	"	"	pardo
25.	190 3-amino-4,6-di fenoxi-benzofe nona	"	"	rojo
	191 3-amino-4-cloro -2',4'-dimetil benzofenona	"	4,4'-diaminodi fenilurea	pardo
	192 "	"	óxido de 2,7-di aminodifenile no	"



411494

	I	II	III	IV
193	3-amino-4-cloro-2',4'-dimetil benzofenona	ácido 2,3-hidro xinaftoico	3,3'-dimetoxi-4,4'-diaminodifenilo	burdeos
194	"	"	3,3'-dimetil-4,4'-diaminodifenilo	pardo
195	"	"	éter-4,4'-diaminodifenílico	rojo

5.

EJEMPLO 196

10. Se calientan a 60° 5,0 partes de 2-amino-5-nitrobenzofenona en 50 partes de ácido acético glacial y 7 volúmenes de ácido clorhídrico al 30% y luego se enfría. Se diazoa con 5,3 volúmenes de solución 4 N de nitrilo sódico, a 0-2° y de la manera ordinaria, y se filtra. A continuación se mezclan a la solución diazoica, a 0-5°, 3,0 partes de bórax en solución acuosa.

15.

Por otro lado, se disuelven 5,15 partes de 2-cloro-5-metoxi-fenil-1,4-diamida de ácido bis-(2'-hidroxinaftalín-3'-carboxílico) en 40 partes de éter monometílico de etilenglicol, 100 partes de agua y 3 volúmenes de lejía de sosa cáustica al 30% y se filtra. Si es preciso, el componente diazoico y el componente de copulación se ajustan al mismo volumen por dilución con agua.

20.

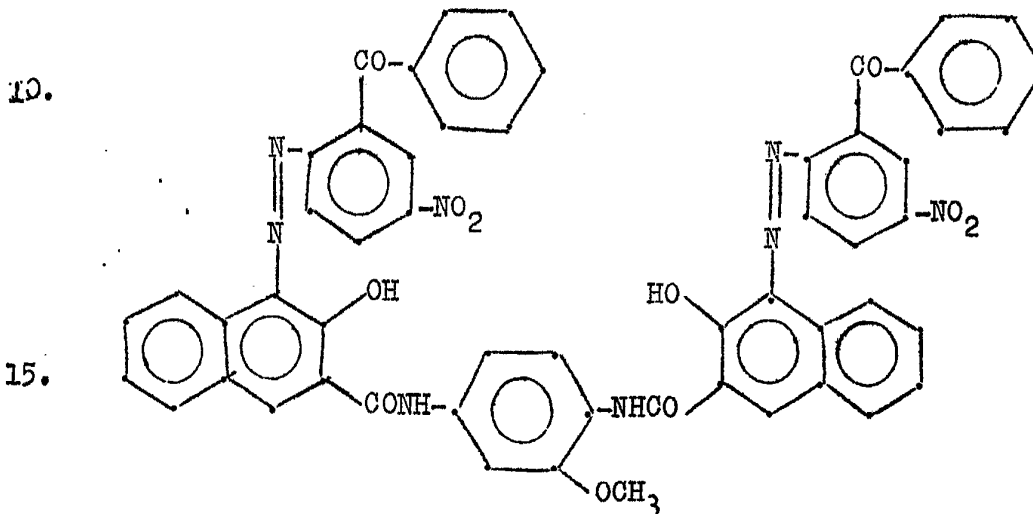
Se aportan continuamente ambas soluciones a una boquilla mezcladora, con lo cual, a 15-20° y con pH de 8,5-9,0, se produce una copulación inmediata de los compuestos. Se filtra la suspensión de pigmento originada y se lava con agua caliente el residuo del filtro, para eximirlo de sales. La torta de pigmento, húmeda, se deshidrata acetótrópicamente con 150 volúmenes de nitrobenzono, mientras se agi-

25.



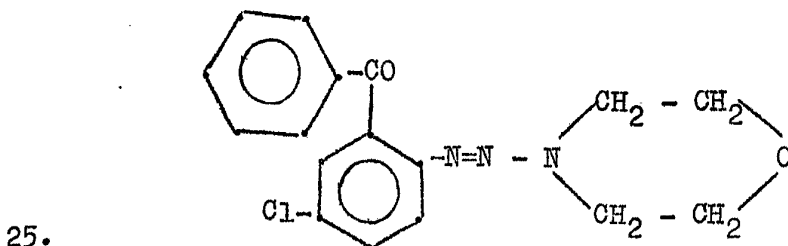
411494

ta, y a continuación se prosigue agitando por 2 horas a 160-165°. Después del enfriamiento hasta 100°, se filtra, se lava primeramente con nitrobenceno caliente y luego con metanol frío y se seca a 70-80° en vacío. El pigmento resultante tinte las materias sintéticas (como el cloruro de polivinilo), lo mismo que los barnices, en matices pardos de buena resistencia a la migración, al sobrelaqueado y a la luz y tiene la fórmula estructural siguiente :



EJEMPLO 197

Se agita 7,5 partes del compuesto diazoamínico de la fórmula

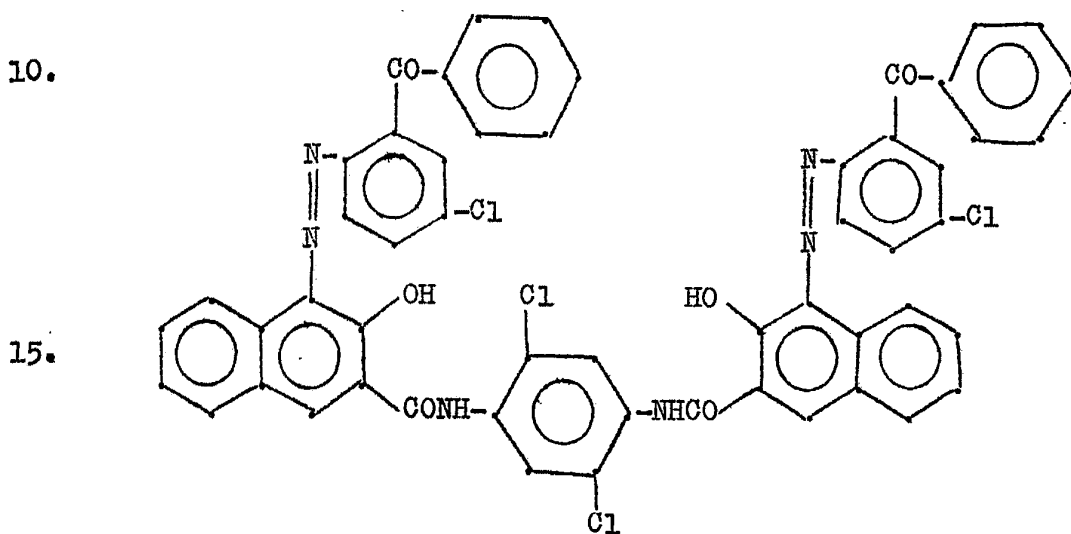


junto con 5,17 partes de 2,5-dicloro-1,4-bis-(2'-hidroxi-3'-naftoilamino)-benceno, 300 partes de o-diclorobenceno y 5 partes de ácido tricloroacético al 100% y se calienta des-

4114914 FEB 1954



5. pacio la mezcla hasta 130-135°. Se agita durante 6 horas a esta temperatura, se filtra luego por succión para separar el colorante formado y se lava éste con o-diclorobenceno caliente, a continuación con metanol frío y por último con agua. Después de secar a 90-100° en vacío, se obtiene un pigmento rojo de grano suave, que tiñe el cloruro de polivinilo con matices rojos resistentes a la migración y a la luz. El pigmento tiene la fórmula estructural siguiente :



EJEMPLO 198

20. Se agitan entre sí 65 partes de cloruro de polivinilo estabilizado, 35 partes de ftalato de dioctilo y 0,2 partes del colorante obtenido según el párrafo segundo del ejemplo 1 y luego se lamina la mezcla en vaivén en una calandria de dos rodillos, durante 7 minutos y a 140°. Se obtiene una hoja teñida de rojo, de muy buena resistencia a la luz y a la migración.
- 25.

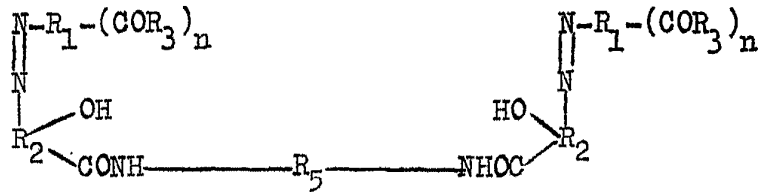
REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones



ciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas números 2033/72 del 11 de febrero de 1972 y 686/73 del 17 de enero de 1973.

5. 1.- Procedimiento para la preparación de pigmentos disazoicos de la fórmula



10. en la que

R_1 significa un radical fenilénico;

R_2 significa un radical naftalínico en el que los grupos azoico, hidroxílico y $-\text{CO}-$ se hallan en posición 1,2,3;

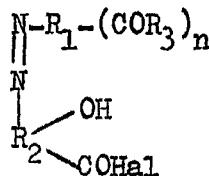
15. R_3 significa un radical alquílico o arílico;

\underline{n} significa el número 1 ó 2; y

R_5 representa un radical aromático cuando \underline{n} significa 2 o el grupo $-\text{COR}_3$ se halla en posición orto o para respecto al grupo azoico, mientras que representa un radical aromático distinto de un radical difenilénico cuando \underline{n} significa 1 y el grupo $-\text{COR}_3$ se halla en posición meta respecto al grupo azoico,

20. caracterizado por condensarse, en la relación molar de 2:1,

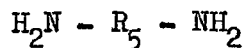
25. un haluro de ácido carboxílico de la fórmula



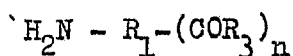
10 FEB.



con una diamina de la fórmula

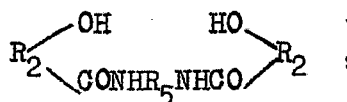


2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque, en una alternativa de su realización, se copula, en la relación molar de 2:1, un compuesto diazoico o diazoamínico con una amina de la fórmula



con un dinafteno de la fórmula

10.

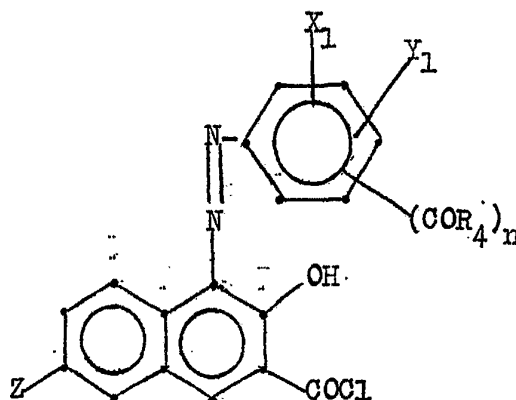


en cuyas fórmulas, los substituyentes R_1 , R_2 , R_3 , R_5 y n , tienen el mismo significado dado en la reivindicación 1.

15.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado particularmente por partirse de un cloruro de ácido carboxílico de la fórmula

20.



25.

en la que

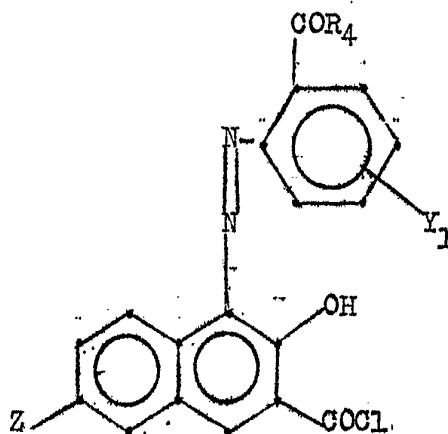
X_1 e Y_1 significan átomos de hidrógeno o de halóge-





- no, grupos de alquilo o alcoxilo inferior, grupos de nitro o grupos (eventualmente substituidos por átomos de halógeno o grupos de alquilo o alcoxilo inferior) feniloxílicos;
5. R_4 significa un radical alquílico inferior, un radical (eventualmente substituido por átomos de halógeno, grupos de alquilo o alcoxilo inferior o grupos fenílicos o fenoxílicos) fenílico o un radical naftalínico;
10. Z significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo de alcoxilo inferior, un grupo nitro o un grupo ciano; y
- n significa el número 1 o 2.

15. 4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado, también particularmente por partirse de un cloruro de ácido carboxílico de la fórmula



20.

25.

en la que

R_4 , Y_1 y Z tienen el mismo significado que en la

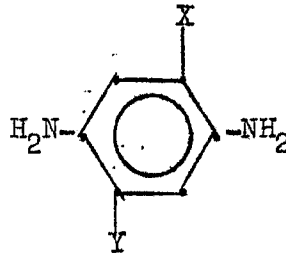




reivindicación 3.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado particularmente por partirse, como el otro componente de la reacción, de una diamina de la fórmula

5.



10.

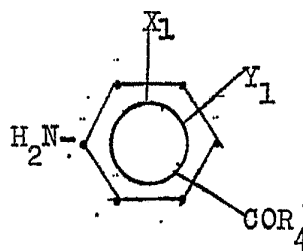
en la que

X e Y significan átomos de hidrógeno o de halógeno, grupos inferiores de alquilo, alcoxilo, alcoxicarbonilo o alquilsulfonilo o grupos de fenilsulfonilo, nitro, ciano o trifluorometilo

15.

6. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado particularmente por partirse del compuesto diazoico de una amina de la fórmula

20.



en la que

X₁, Y₁ y R₄ tienen el mismo significado que en la reivindicación 3.

25.

7. Procedimiento según la reivindicación 2, carac-

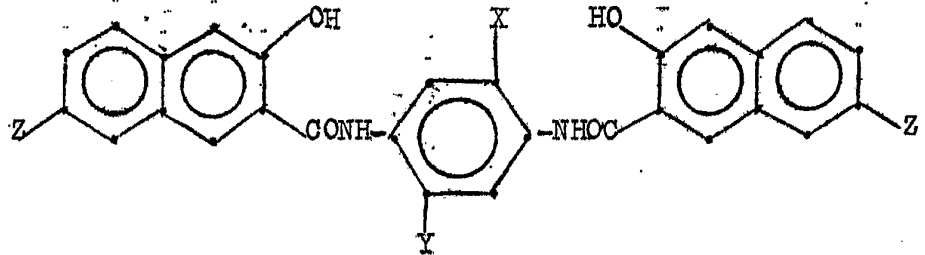




10F

terizado particularmente por partirse, como el otro componente de la reacción, de un bis-nafteno de la fórmula

5.



en la que

10.

X, Y y Z tienen el mismo significado que en las reivindicaciones 3 y 5.

8. Procedimiento para la preparación de pigmentos disazoicos.

15.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 41 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 10 de Febrero 1973

p.a.

JAIME ISERN

p. p.

Firmado: JOSE L. MORA

