



CASE 3-8178+

01 414.510 760501 C09B 19/02

414510

Int. Cl. C09B

PATENTE DE INVENCIÓN

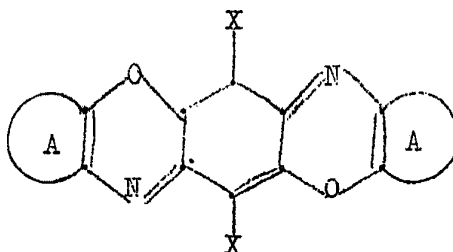
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES DIOXACINICOS", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza)

- o -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha descubierto que se llega a nuevas y valiosas dioxacinas de la fórmula

5.



(I)

an la que las

A significan radicales aromáticos, en particular radicales bencénicos, y las

10.

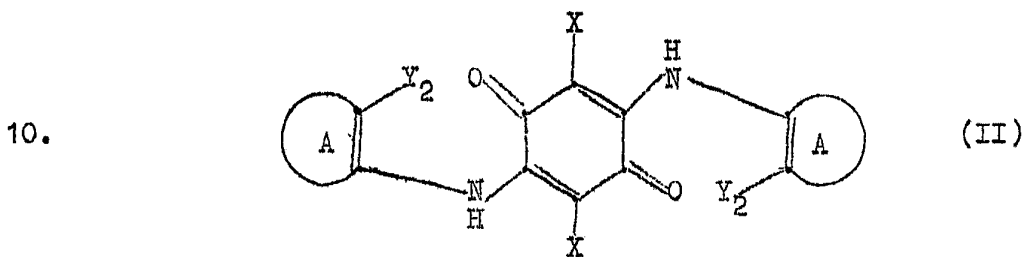


414510

X significan grupos de alcoxilo, aralcoxilo, ariloxi lo, alquilmercapto, aralquilmercapto o arilmercap to,

5. aunque en el caso de que X signifique un grupo al coxílico, los radicales A deben estar exentos de grupos sulfonamídicos,

si se somete una 2,5-diarilaminobenzoquinona de la fórmula



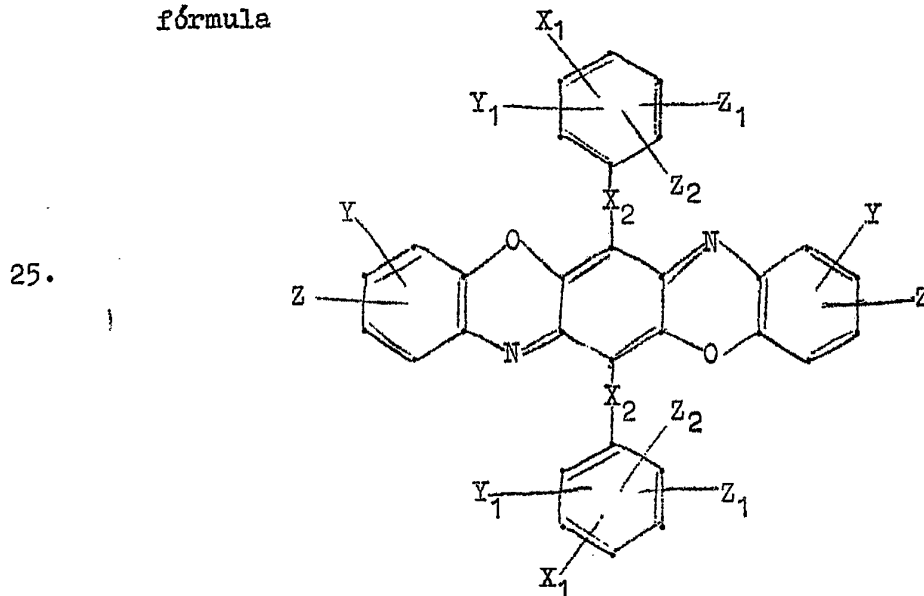
en la que

15. Y₂ significa un átomo de hidrógeno o un grupo de al coxilo, aralcoxilo, alquilmercapto, ariloxilo, aralquilmercapto o arilmercapto y

X tiene el mismo significado que se le ha atribuí do antes,

a una operación de cierre de anillo conducente a dioxacinas.

20. Particular interés presentan las dioxacinas de la fórmula



414510

78



donde

- Y y Z significan átomos de hidrógeno o de halógeno, grupos de nitro, ciano o carbamoilo, grupos de alquilo inferior, alcoxilo, alquilmercapto, alquilsulfonilo, alcanóilo, alcanoilamino, alcoxycarbonilo, alquilcarbamoilo o alquilsulfamoilo, grupos de fenoxilo (eventualmente substituídos por átomos de halógeno o por grupos de alquilo inferior, alcoxilo, alcanóilo, fenilo o fenoxilo),
- 5.
10. grupos de fenilo, benzoílo o benzoilamino (eventualmente substituídos por átomos de halógeno o por grupos de alquilo inferior, alcoxilo o alcoxycarbonilo), grupos de acilamino heterocíclicos o grupos (eventualmente substituídos por átomos de halógeno, grupos de trifluorometilo o grupos de alquilo inferior, alcoxilo o alcoxycarbonilo) de fenilcarbamoilo, fenilsulfamoilo o fenilamino
- 15.
- o bien los radicales
20. Y y Z forman un anillo carbocíclico o heterocíclico yurtacondensado;
- X₁ significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo de alquilo, alcoxilo, alcanóilo o alcoxycarbonilo, un grupo de trifluorometilo, un grupo de carbonamida (eventualmente substituído
25. por radicales de alquilo inferior o fenilo) o un grupo (eventualmente substituído por átomos de halógeno o grupos de alquilo o alcoxilo inferior) de fenilo, fenoxilo o benzoílo;

414510

- 8



Y_1 y Z_1 significan átomos de halógeno o grupos de alquilo o alcoxilo inferior;

Z_2 significa un átomo de hidrógeno o de halógeno;
y

5. X_2 significa un átomo de oxígeno o un átomo de azufre.

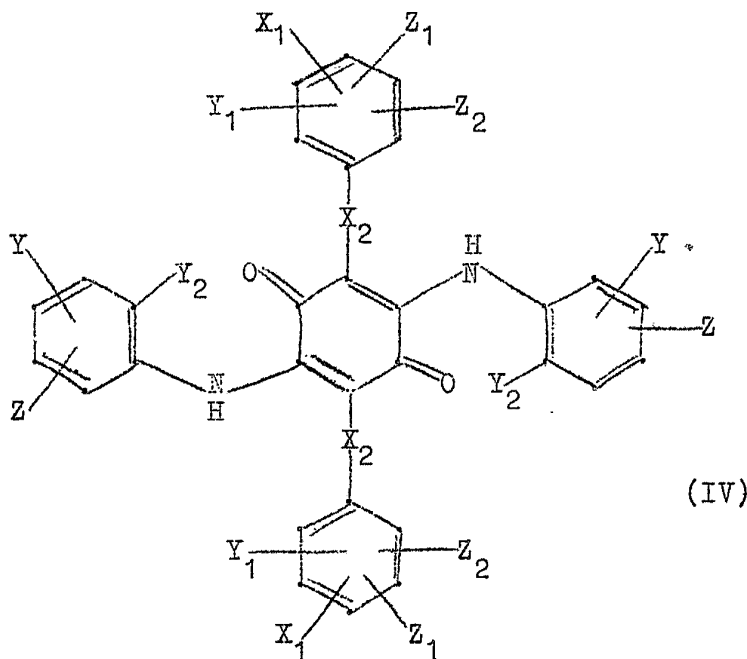
En las definiciones que se han dado y en las que seguirán, el concepto "inferior" significa que los sustituyentes supeditados a él presentan de 1 a 6 átomos de carbono.

Las 2,5-diarilaminobenzoquinonas utilizables como materias de partida corresponden preferentemente a la fórmula

15.

20.

25.



en la que

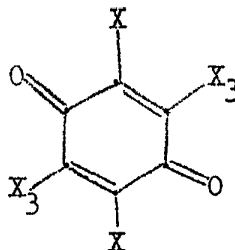
Y , Z , X_1 , X_2 , Y_1 , Y_2 , Z_1 y Z_2 tienen el mismo significado que se les ha asignado antes.

Las 2,5-diarilaminobenzoquinonas se obtienen me-

414510



diante condensación de una benzoquinona de la fórmula



(V)

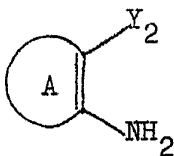
5.

en la que las

X tienen el mismo significado que se les ha atribuído antes y las

10.

X₃ significan grupos de ariloxilo o arilmercapto, con una amina de la fórmula



(VI)

15.

en la que

A e Y₂ tienen el mismo significado que se les ha atribuído antes,

20.

en la relación molar 1:2 y preferentemente en presencia de una amina terciaria (como, por ejemplo, piridina, quinolina, trietilamina, etildisopropilamina o trietilendiamina).

A título de ejemplos cabe reseñar las benzoquinonas siguientes:

25.

- 2,3,5,6-tetrafenoxibenzoquinona,
- 2,3,5,6-tetra-(2'-clorofenoxi)-benzoquinona,
- 2,3,5,6-tetra-(3'-clorofenoxi)-benzoquinona,
- 2,3,5,6-tetra-(4'-clorofenoxi)-benzoquinona,
- 2,3,5,6-tetra-(2',4'-diclorofenoxi)-benzoquinona,
- 2,3,5,6-tetra-(2',5'-diclorofenoxi)-benzoquinona,

414510

8 11 1960



- 2,3,5,6-tetra-(3',4'-diclorofenoxi)-benzoquinona,
- 2,3,5,6-tetra-(3',5'-diclorofenoxi)-benzoquinona,
- 2,3,5,6-tetra-(2',4',5'-triclorofenoxi)-benzoquinona,
- 2,3,5,6-tetra-(2',4',6'-triclorofenoxi)-benzoquinona,
- 5. 2,3,5,6-tetra-(2',3',4'-triclorofenoxi)-benzoquinona,
- 2,3,5,6-tetra-(3',4',5'-triclorofenoxi)-benzoquinona,
- 2,3,5,6-tetra-(4'-bromofenoxi)-benzoquinona,
- 2,3,5,6-tetra-(2',4'-dibromofenoxi)-benzoquinona,
- 2,3,5,6-tetra-(2'-metilfenoxi)-benzoquinona,
- 10. 2,3,5,6-tetra-(3'-metilfenoxi)-benzoquinona,
- 2,3,5,6-tetra-(4'-metilfenoxi)-benzoquinona,
- 2,3,5,6-tetra-(2',4'-dimetilfenoxi)-benzoquinona,
- 2,3,5,6-tetra-(3',4'-dimetilfenoxi)-benzoquinona,
- 2,3,5,6-tetra-(3',5'-dimetilfenoxi)-benzoquinona,
- 15. 2,3,5,6-tetra-(4'-tercibutil-fenoxi)-benzoquinona,
- 2,3,5,6-tetra-(4'-secubutil-fenoxi)-benzoquinona,
- 2,3,5,6-tetra-(2'-secubutil-4'-tercibutil-fenoxi)-benzoquinona,
- 20. 2,3,5,6-tetra-(4'-alfa, alfa, beta, beta, tetrametil-n-butyl-fenoxi)-benzoquinona,
- 2,3,5,6-tetra-(4'-cloro-3'-metil-fenoxi)-benzoquinona,
- 2,3,5,6-tetra-(4'-cloro-3',5'-dimetil-fenoxi)-benzoquinona,
- 2,3,5,6-tetra-(2'-metoxi-fenoxi)-benzoquinona,
- 25. 2,3,5,6-tetra-(3'-metoxi-fenoxi)-benzoquinona,
- 2,3,5,6-tetra-(4'-metoxi-fenoxi)-benzoquinona,
- 2,3,5,6-tetra-(4'-etoxi-fenoxi)-benzoquinona,
- 2,3,5,6-tetra-(4'-isopropoxi-fenoxi)-benzoquinona,
- 2,3,5,6-tetra-(4'-butoxi-fenoxi)-benzoquinona,

- 7 414510

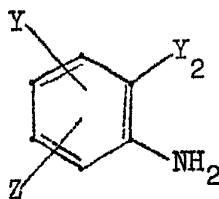
- 8



- 2,3,5,6-tetra-(4'-fenoxi-fenoxi)-benzoquinona,
2,3,5,6-tetra-4'-(4"-clorofenoxi)-fenoxi-benzoquinona,
2,3,5,6-tetra-(2'-naftoxi)-benzoquinona,
2,3,5,6-tetra-(5',6',7',8'-tetrahidronaftoxi-2')-benzoquinona,
5. 2,3,5,6-tetra-(2'-fenil-fenoxi)-benzoquinona,
2,3,5,6-tetra-(4'-fenil-fenoxi)-benzoquinona,
2,3,5,6-tetra-(4'-metilsulfonil-fenoxi)-benzoquinona,
2,3,5,6-tetra-(4'-acetil-fenoxi)-benzoquinona,
10. 2,3,5,6-tetra-(4'-benzoil-fenoxi)-benzoquinona,
2,3,5,6-tetra-(3'-trifluorometil-fenoxi)-benzoquinona,
2,3,5,6-tetra-(benciloxi)-benzoquinona,
2,5-dimetoxi-3,6-difenoxi-benzoquinona,
2,5-di-(metilmercapto)-3,6-fenoxi-benzoquinona,
15. 2,3,5,6-tetra-(4'-clorofenilmercapto)-benzoquinona,
2,3,5,6-tetra-(2',4'-clorofenilmercapto)-benzoquinona,
2,3,5,6-tetra-(4'-metilfenilmercapto)-benzoquinona,
2,3,5,6-tetra-(2'-naftilmercapto)-benzoquinona,
2,3,5,6-tetra-(bencilmercapto)-benzoquinona,

20. Dichas benzoquinonas pueden obtenerse según el procedimiento de la solicitud de patente suiza nº 6871/72 por reacción de cloranilo con fenoles o tiofenoles en un disolvente orgánico polar e hidrófilo.

En calidad de aminas se emplean preferentemente las de la fórmula



(VII)



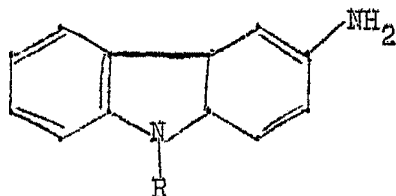
414510

en la que

Y, Y₂ y Z tienen el mismo significado que antes.

Merecen especial interés los 3-aminocarbazoles de la fórmula

5.



(VIII)

en la que

10. R significa un átomo de hidrógeno o un radical de alquilo inferior.

A título de ejemplos cabe reseñar las aminas siguientes:

- 2-metoxianilina,
- 15. 2-etoxianilina,
- 2,4-dimetoxianilina,
- 2,4-dietoxianilina,
- 2,4-difenoxianilina,
- 2,5-di-alfa-naftoxi-anilina,
- 20. 2,5-di-beta-naftoxi-anilina,
- 2,4-bis-(4'-metilfenoxi)-anilina,
- 2,4-bis-(2'-clorofenoxi)-anilina,
- 2,4-bis-(4'-clorofenoxi)-anilina,
- 2,4-bis-4'-cloro-1'-naftoxi-anilina
- 25. 2,4-bis-(2',4'-diclorofenoxi)-anilina,
- 2,4-bis-(2',4',5'-triclorofenoxi)-anilina,
- 2,4-bis-(2'-metoxifenoxi)-anilina,
- 2,4-bis-(4'-etoxifenoxi)-anilina,
- 2,4-bis-(4'-fenoxifenoxi)-anilina,

414510



- 2,4-bis-(2'-fenilfenoksi)-anilina,
- 2,4-bis-(4'-fenilfenoksi)-anilina,
- 2,4,5-trifenoxianilina,
- 2,4-difenoksi-5-cloro-anilina,
- 5. 2,4-di-alfa-naftoksi-5-cloro-anilina,
- 2,4-di-beta-naftoksi-5-cloro-anilina,
- 2,4-bis-(2'-metilfenoksi)-5-cloroanilina,
- 2,4-bis-(4'-metilfenoksi)-5-cloroanilina,
- 2,4-bis-(3',4'-dimetilfenoksi)-5-cloroanilina,
- 10. 2,4-bis-(2'-clorofenoksi)-5-cloroanilina,
- 2,4-bis-(4'-clorofenoksi)-5-cloroanilina,
- 2,4-bis-(2',5'-diclorofenoksi)-5-cloroanilina,
- 2,4-bis-(2',4',5'-triclorofenoksi)-5-cloroanilina,
- 2,4-bis-(4'-metoxifenoksi)-5-cloroanilina,
- 15. 2,4-bis-(4'-fenilfenoksi)-5-cloroanilina,
- 2,4-difenoksi-3-cloroanilina,
- 2,4-di-alfa-naftoksi-3-cloroanilina,
- 2,4-di-beta-naftoksi-3-cloroanilina,
- 2,4-difenoksi-3-bromoanilina,
- 20. 2,4-di-alfa-naftoksi-3-bromoanilina,
- 2,4-di-beta-naftoksi-3-bromoanilina,
- 2,4-bis-(4'-clorofenoksi)-3-cloroanilina,
- 2,4-bis-(4'-cloro-1'-naftoksi)-3-cloroanilina,
- 2,4-bis-(2'-metilfenoksi)-3-cloroanilina,
- 25. 2,4-bis-(2',4'-dimetilfenoksi)-3-cloroanilina,
- 2,4-bis-(4'-clorofenoksi)-3-bromoanilina,
- 2,4-difenoksi-5-metilanilina,
- 2-metoksi-5-fenilmercapto-anilina,
- 2-metoksi-5-(4'-clorofenilmercapto)-anilina,



- 2-etoxi-5-(2',5'-diclorofenilmercapto)-anilina,
- 2,5-bis-fenilmercapto-anilina,
- 2,5-bis-(4'-clorofenilmercapto)-anilina,
- 2-metoxi-4-nitro-anilina,
- 5. 2,4-dimetoxi-3-cianoanilina,
- 2-fenoxi-5-metilsulfonil-anilina,
- 2-fenoxi-5-etilsulfonil-anilina,
- 2-fenoxi-5-acetil-anilina,
- 2-fenoxi-5-benzoil-anilina,
- 10. 2,4-difenoxi-5-benzoil-anilina,
- 2,4-difenoxi-5-trifluorometilanilina,
- 2,4-di-alfa-naftoxi-5-trifluorometilanilina,
- 2,4-bis-(4'-clorofenoxi)-5-trifluorometilanilina,
- 2,4-bis-(2'-clorofenoxi)-5-trifluorometilanilina,
- 15. 2,4-di-alfa-naftoxi-3-trifluorometilanilina,
- 2,4-di-beta-naftoxi-3-trifluorometilanilina,
- 2,4-difenoxi-5-metoxicarbonilo,
- éster etílico de ácido 2,4-difenoxi-5-aminobenzoico,
- éster metílico de ácido 2,4-bis-(2'-clorofenoxi)-5-amino
- 20. -benzoico,
- éster metílico de ácido 2,4-di-alfa-naftoxi-5-aminoben-
- zoico,
- éster metílico de ácido 2,4-di-beta-naftoxi-5-aminoben-
- zoico,
- 25. amida de ácido 2,4-difenoxi-5-amino-benzoico,
- anilida de ácido 2,4-difenoxi-5-aminobenzoico,
- anilida de ácido 2,4-di-alfa-naftoxi-5-aminobenzoico,
- anilida de ácido 2,4-di-beta-naftoxi-5-aminobenzoico,
- 4'-cloroanilida de ácido 2,4-difenoxi-5-aminobenzoico,

414510



- 4'-cloroanilida de ácido 2,4-di-alfa-naftoxi-5-aminobenzoico,
- 4'-cloroanilida de ácido 2,4-di-beta-naftoxi-5-aminobenzoico,
5. 2'-cloroanilida de ácido 2,4-difenoxi-5-aminobenzoico,
2',4'-dicloroanilida de ácido 2,4-difenoxi-5-aminobenzoico,
2',4',5'-tricloroanilida de ácido 2,4-difenoxi-5-aminobenzoico,
10. 2'-metoxianilida de ácido 2,4-difenoxi-5-aminobenzoico,
4'-metoxianilida de ácido 2,4-difenoxi-5-aminobenzoico,
2'-metilanilida de ácido 2,4-difenoxi-5-aminobenzoico,
4'-metilanilida de ácido 2,4-difenoxi-5-aminobenzoico,
3'-trifluorometilanilida de ácido 2,4-difenoxi-5-aminobenzoico,
15. 4'-metoxicarbonilanilida de ácido 2,4-difenoxi-5-aminobenzoico,
anilida de ácido 2,4-bis-(4'-clorofenoxi)-5-aminobenzoico,
2"-cloroanilida de ácido 2,4-bis-(4'-clorofenoxi)-5-aminobenzoico,
20. 4"-cloroanilida de ácido 2,4-bis-(4'-clorofenoxi)-5-aminobenzoico,
2"-metilanilida de ácido 2,4-bis-(4'-clorofenoxi)-5-aminobenzoico,
25. 4"-metilanilida de ácido 2,4-bis-(4'-clorofenoxi)-5-aminobenzoico,
2"-metoxianilida de ácido 2,4-bis-(4'-clorofenoxi)-5-aminobenzoico,
4"-metoxianilida de ácido 2,4-bis-(4'-clorofenoxi)-5-

414510



- aminobenzoico,
anilida de ácido 2,4-bis-(2'-clorofenoxi)-5-aminobenzoico,
4"-cloroanilida de ácido 2,4-bis-(2'-clorofenoxi)-5-aminobenzoico,
- 5. 4"-metilanilida de ácido 2,4-bis-(2'-clorofenoxi)-5-aminobenzoico,
2",4",5"-triclороanilida de ácido 2,4-bis-(2'-clorofenoxi)-5-aminobenzoico,
- 10. anilida de ácido 2,4-bis-(4'-metilfenoxi)-5-aminobenzoico,
4"-cloroanilida de ácido 2,4-bis-(4'-metilfenoxi)-5-aminobenzoico,
3"-metilanilida de ácido 2,4-bis-(4'-metilfenoxi)-5-aminobenzoico,
- 15. 4"-metilanilida de ácido 2,4-bis-(4'-metilfenoxi)-5-aminobenzoico,
éster metílico de ácido 2,4-bis-(4'-metilfenoxi)-5-aminobenzoico,
éster metílico de ácido 2,4-bis-(2'-fenilfenoxi)-5-aminobenzoico,
- 20. anilida de ácido 2,4-bis-(2'-fenilfenoxi)-5-aminobenzoico,
4"-cloroanilida de ácido 2,4-bis-(2'-fenilfenoxi)-5-aminobenzoico,
4"-metilanilida de ácido 2,4-bis-(2'-fenilfenoxi)-5-aminobenzoico,
- 25. 4"-metoxianilida de ácido 2,4-bis-(2'-fenilfenoxi)-5-aminobenzoico,
anilida de ácido 2,4-bis-(4'-fenilfenoxi)-5-aminobenzoico,
4"-cloroanilida de ácido 2,4-bis-(4'-fenilfenoxi)-5-aminobenzoico,

414510⁻⁶



- nobenzoico,
dimetilamida de ácido 4-fenoxi-3-aminobenzosulfónico,
fenilamida de ácido 4-fenoxi-3-aminobenzosulfónico,
2,5-dietoxi-4-(4'-clorobenzoilamino)-anilina,
5. 2,5-dietoxi-4-(2'-clorobenzoilamino)-anilina,
2,5-dietoxi-4-(2',4'-diclorobenzoilamino)-anilina,
2,5-dietoxi-4-(2'-metilbenzoilamino)-anilina,
2,5-dietoxi-4-(3',4'-dimetilbenzoilamino)-anilina,
2,5-dietoxi-4-(2'-metoxibenzoilamino)-anilina,
10. 2,5-dietoxi-4-(4'-fenilbenzoilamino)-anilina,
2,5-dietoxi-4-(alfa-naftoilamino)-anilina,
2,5-dietoxi-4-(2'-tienoilamino)-anilina,
2,5-dimetoxi-4-(propionilamino)-anilina,
2,5-dimetoxi-4-(benzoilamino)-anilina,
15. 4-aminodifenilo,
4-amino-4'-cloro-difenilo,
4-amino-4'-metoxicarbonil-difenilo,
óxido de 2-amino-3-metoxi-difenileno,
3-amino-fluoreno,
20. 3-amino-carbazol,
3-amino-N-metil-carbazol,
3-amino-N-etil-carbazol,
3-amino-N-bencil-carbazol,
2-aminonaftalina,
25. 3-aminopireno,
2-aminocriseno.

El cierre del anillo dioxacínico se efectúa convenientemente por calentamiento de la 2,5-diarilamino-benzoquinona a temperaturas de 150 a 210°C, en un disolvente or-

414510



- gánico inerte (como o-diclorobenceno, triclorobenceno, nitrobenzeno, naftalina o cloronaftalina), eventualmente en presencia de un haluro de hidrógeno (como, por ejemplo, cloruro de benzoílo, cloruro de ácido p-toluensulfónico o cloruro de tionilo). En ciertos casos resulta conveniente renunciar al aislamiento de las 2,5-diarilaminobenzoquinonas y hacer seguir el cierre del anillo dioxacínico inmediatamente a la condensación de las benzoquinonas de la fórmula V con la arilamina.
- 5.
10. Las dioxacinas resultantes constituyen valiosos colorantes rojos hasta azules, que sirven sobre todo de pigmentos. En forma finamente dividida se los puede emplear para la pigmentación de material orgánico de peso molecular alto; por ejemplo, éteres y ésteres de celulosa (como etilcelulosa, nitrocelulosa, acetato de celulosa y butirato de celulosa), superpoliamidas y respectivamente superpoliuretanos o poliésteres, resinas naturales o sintéticas (como resinas de polimerización o resinas de condensación, por ejemplo aminoplastos y en particular resinas de urea-formaldehído y melamina-formaldehído, resinas alquídicas, fenoplastos y policarbonatos), poliolefinas (como poliestireno, cloruro de polivinilo, polietileno, polipropileno, poliacrilonitrilo y éster poliacrílico), goma, caseína, silicona y resinas de silicona, por separado o en mezclas.
- 15.
- 20.
25. Para ello carece de importancia que dichos compuestos de peso molecular alto se hallen en forma de masas plásticas, de fusiones o de soluciones para hilar, barnices, materias para pintura o tintas de estampar. Según la finalidad de empleo, resulta conveniente utilizar los nuevos

414510⁸



pigmentos como matizadores en forma de preparados.

En ciertos casos se obtienen también soluciones de las dioxacinas conformes a este invento en polímeros.

5. Los nuevos colorantes son aptos también como matizadores fotoeléctricos, especialmente en la fotoelectroforesis.

10. 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

15. Se calientan a 70°C en una mezcla de 140 cc de etanol y 60 cc de éter monoetílico de etilenglicol 31,2 g de 2,3,5,6-tetra-[2'4'5'-triclorofenoxi]-1,4-benzoquinona y 14,7 g de 3-amino-N-etil-carbazol. Después de añadir 5,5g de trietilamina, se calienta en ebullición durante 8 horas, agitando. El producto precipitado se filtra a 60°C, se lava con alcohol y se seca en vacío a 100°C. Se obtienen 26,5 g de cristales rojoparduscos.

20. 25,6 g del dianilo se calientan a 175-180°C con 200 cc de 1,2-diclorobenceno y 3,7 cc de sulfocloruro de benceno y se agita por 5 horas a dicha temperatura. Después del enfriamiento hasta 120°C, se filtra el colorante precipitado, de la fórmula

25.

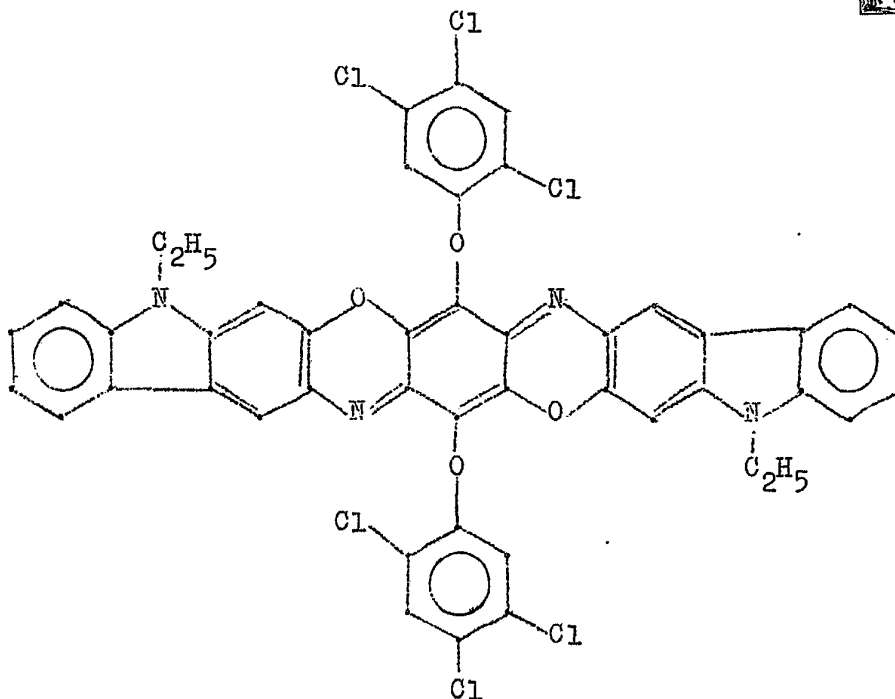


414510-8



5.

10.



15.

20.

25.

se le lava con 1,2-diclorobenceno caliente a 120°C y luego con alcohol y se le seca en vacío a 100°C. El rendimiento asciende a 22,5gde cristales verdes de brillo metálico.

15 g de este producto bruto se muelen durante 3 horas con 70 g de cloruro de calcio anhidro, en un molino oscilante que contiene 3,600 kg de bolas de hierro de 15 mm de diámetro cada uno. Se extrae luego con ácido clorhídrico diluído la masa molida, se separa por filtración el residuo, se lava éste con agua y se le seca en vacío a 60°C. Se obtiene un pigmento azul rojizo puro, de colorido intenso y que tiene muy buena resistencia al sobrelaqueado, a la migración y a la luz.

EJEMPLOS 2 a 23

En la tabla que sigue se reseñan otros colorantes dioxacínicos más, los cuales se obtienen si, ateniéndose a las indicaciones del Ejemplo 1, se ciclizan las diarilamino

414510-8



benzoquinonas de la fórmula expuesta a continuación, en la que R₁ y R₂ tienen la significación que aparece en la columna II.

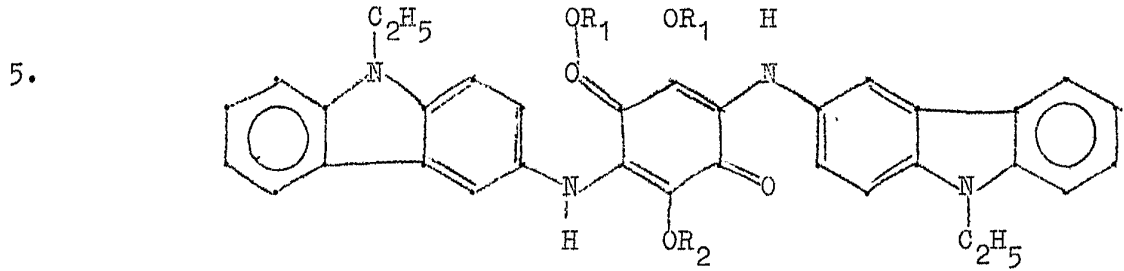


TABLA 1

10.


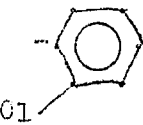
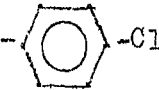
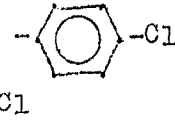
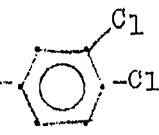
Ejem. No	R ₁ = R ₂	Matiz en hojas de cloruro de polivinilo con 0,2% de pigmento + 1% de TiO ₂
15.	2	 violado
	3	 azul rojizo
20.	4	 "
	5	 azul
25.	6	 azul rojizo



TABLA 1 (cont.)

Ejem. No	$R_1 = R_2$	Matiz en hojas de cloruro de polivinilo con 0,2% de pigmento + 1% de TiO_2
5. 7		azul rojizo
10. 8		rojo violado
10		rojo violado
15. 11		violado
12		azul rojizo
20. 13		violado
25. 14		azul rojizo
15		violado

414510-8



TABLA 1 (cont.)

5.
10.
15.
20.
25.

Ejem. No	$R_1 = R_2$	Matiz en hojas de cloruro de polivinilo con 0,2% de pigmento + 1% de TiO_2
16		violado
17		"
18		azul
19		azul rojizo
20		"
21		violado
22		"



TABLA 1 (cont.)

5.

10.

15.

20.

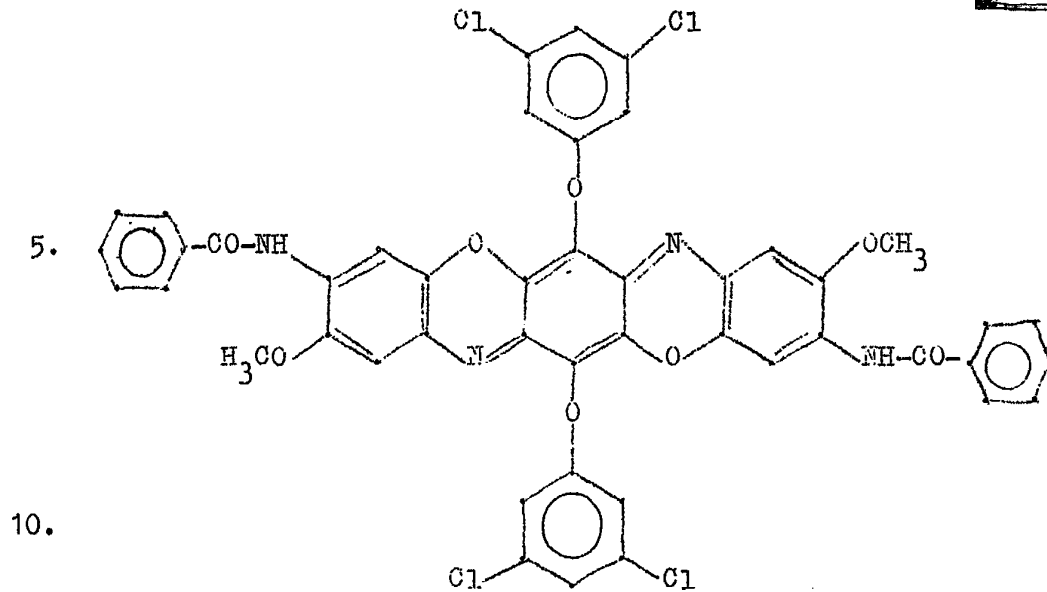
Ejem. No	$R_1 = R_2$	Matiz en hojas de cloruro de polivinilo con 0,2% de pigmento + 1% de TiO_2
23		azul
24		violado
25		"
26		"

EJEMPLO 27

25.

Se calientan a 190-195°C durante 4 horas 21,34 g de 2,5-di-(3',5'-diclorofenoxy)-3,6-bis-(2',5'-dimetoxi-4'-benzoilamino-fenilamino)-1,4-benzoquinona con 90 cc de 1,2,4-triclorobenceno y 5,4 cc de cloruro de benzoílo. Después del enfriamiento hasta 80°C, se filtra el colorante precipitado, de la fórmula

414510



se le lava con 1,2,4-triclorobenceno y luego con alcohol y se le seca en vacío a 100°C. El rendimiento asciende a 18 g de cristales verdes de brillo metálico.

15. Para dividir finamente el producto, se le muele con cloruro de calcio anhidro tal como se ha descrito en el Ejemplo 1. Después de separar la sal y el disolvente, se obtiene un pigmento violado-azulado, de colorido intenso y de muy buena resistencia a la luz, al calor y a la migración.

20. La 2,5-di-(3',5'-diclorofenoxi)-3,6-bis-(2',5'-dimetoxi-4'-benzoilamino-fenilamino)-1,4-benzoquinona necesaria para la síntesis se preparó de la manera siguiente:

Se calentaron a 70°C, con 19,1 g de 2,5-di-metoxi-4-benzoilamino-anilina y una mezcla de 150 cc de alcohol y 50 cc de éter monoetílico de etilenglicol, 26,32 g de 2,3,5,6-tetra-(3',5'-diclorofenoxi)-1,4-benzoquinona. Después de añadir 3,5 g de trietilamina, se calentó en ebullición por 24 horas. Tras el enfriamiento hasta 60°C, se separó por filtración el producto precipitado, se le lavó con

25.

414510



alcohol y se le secó en vacío. El rendimiento ascendió a 26 g de producto pardo violado.

EJEMPLOS 28 a 38

5. Si en vez de los 19,1 g de 2,5-dimetoxi-4-benzoil amino-anilina se emplean cantidades equimolares de una de las aminas reseñadas en la columna 2 de la Tabla II que sigue y se procede en lo demás de la misma manera, se obtienen pigmentos violados de propiedades igualmente buenas. En la columna 3 de esta tabla se indica el matiz de las tinturas con 0,2% de pigmento en las hojas de cloruro de polivinilo.
- 10.

TABLA II

Ejem. No	Amina	Matiz en hojas de cloruro de polivinilo con 0,2% de pigmento + 1% de TiO ₂
15. 28		violado
20. 29	"	"
25. 30		rojo violado
31		violado

414510



8 MAY 1975

TABLA II (cont.)

Ejem. No	Amina	Matiz en hojas de cloruro de polivinilo con 0,2% de pigmento + 1% de TiO ₂
5. 32		violado
10. 33		"
15. 34		rojo violado
20. 35		"
25. 36		violado

414510



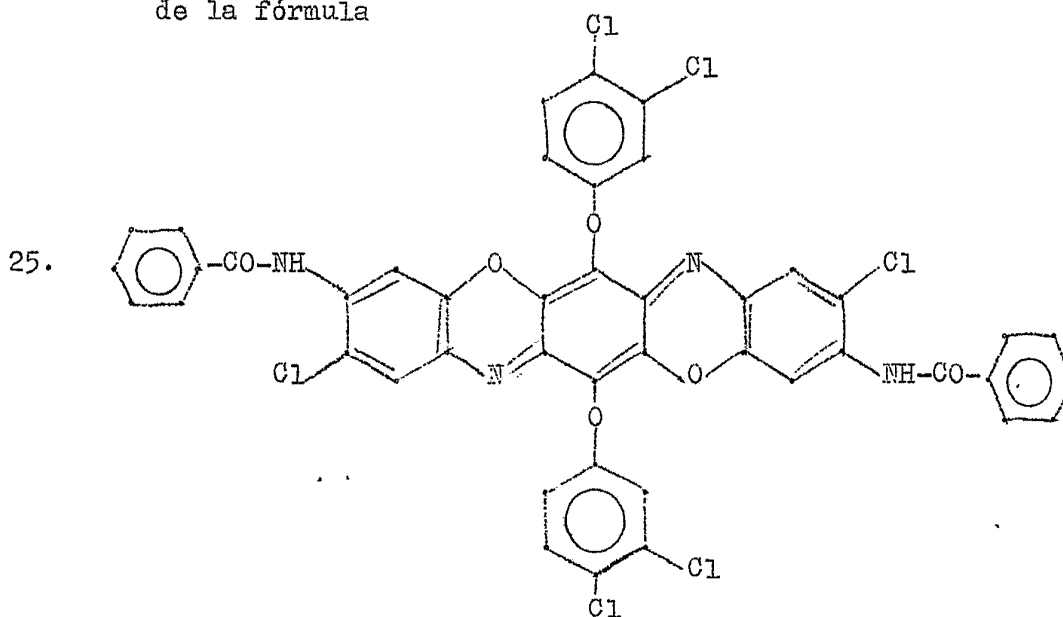
TABLA II (cont.)

-8 Mayo 1977

Ejem. Nº	Amina	Matiz en hojas de cloruro de polivinilo con 0,2% de pigmento + 1% de TiO ₂
5.		burdeos
10.		rojiazul

EJEMPLO 39

15. Se calientan a 190-195°C, con 100 cc de 1,2,4-triclorobenceno y 10,5 cc de cloruro de benzoílo, 18 g de 2,5-di-(3',4'-diclorofenoxi)-3,6-bis-(2'-metoxi-5'-cloro-4'-acetil-amino-fenilamino)-1,4-benzoquinona y se agita la mezcla durante 6 horas a dicha temperatura. Luego se filtra
20. a 100°C el pigmento que ya se ha precipitado con el calor, de la fórmula



414510

8 Mayo



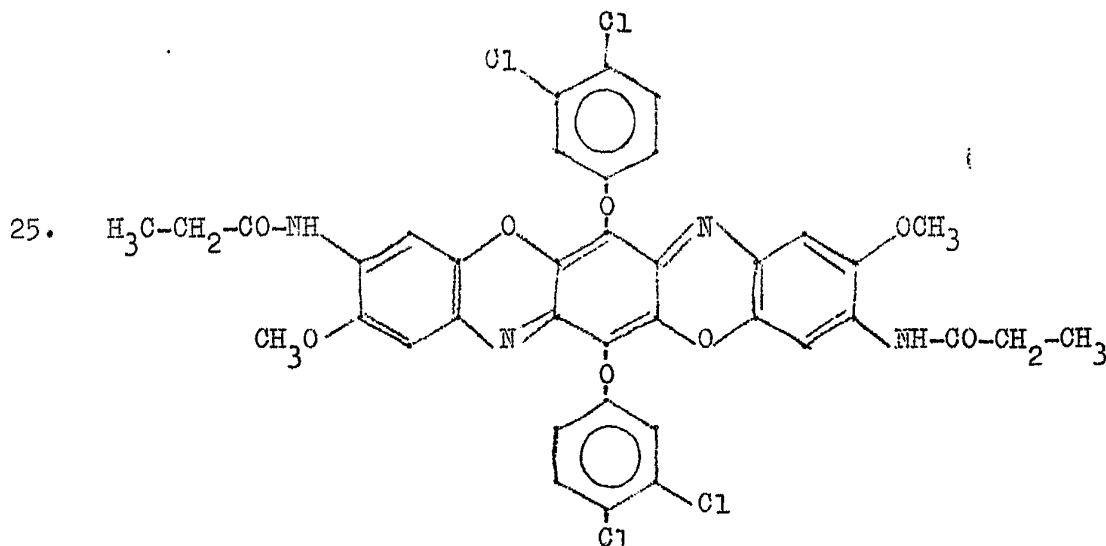
se la lava con 1,2,4-triclorobenceno caliente a 100°C y luego con alcohol y se le seca en vacío a 100°C. Rendimiento: 14 g de cristales rojoparduscos.

- 5. Después de dividir finamente el producto por molienda con cloruro de calcio anhidro, se obtiene un pigmento de color burdeos, de colorido intenso y de muy buena resistencia a la luz, a la intemperie y a la migración.

- 10. La 2,5-di-(3',4'-diclorofenoxi)-3,6-bis-(2'-metoxi-5'-cloro-4'-acetil-amino-fenilamino)-1,4-benzoquinona necesaria para la obtención del pigmento se preparó mediante reacción de 2,3,5,6-tetra-(3',4'-diclorofenoxi)-1,4-benzoquinona con 2-metoxi-5-cloro-4-acetil-amino-anilina en una mezcla de etanol y éter monoetílico de etilenglicol, en presencia de trietilamina.

15. EJEMPLO 40

- 20. Se calientan a 200-205°C con 200cc de 1,2,4-triclorobenceno 30,1g de 2,3,5,6-tetra-(3',4'-diclorofenoxi)-1,4-benzoquinona, 18g de 2,5-dimetoxi-4-propionilamino-anilina y 5,2g de quinolina y se agita la mezcla durante 17 h. a dicha temperatura. Después del enfriamiento hasta 110°C, se separa por filtración el pigmento precipitado, de la fórmula



414510 = 3



y se lava con triclorobenceno caliente a 110°C y luego con alcohol y acetona. Después de secar a 120°C y en vacío, se obtienen 19g de cristales verdes que tiran al violado.

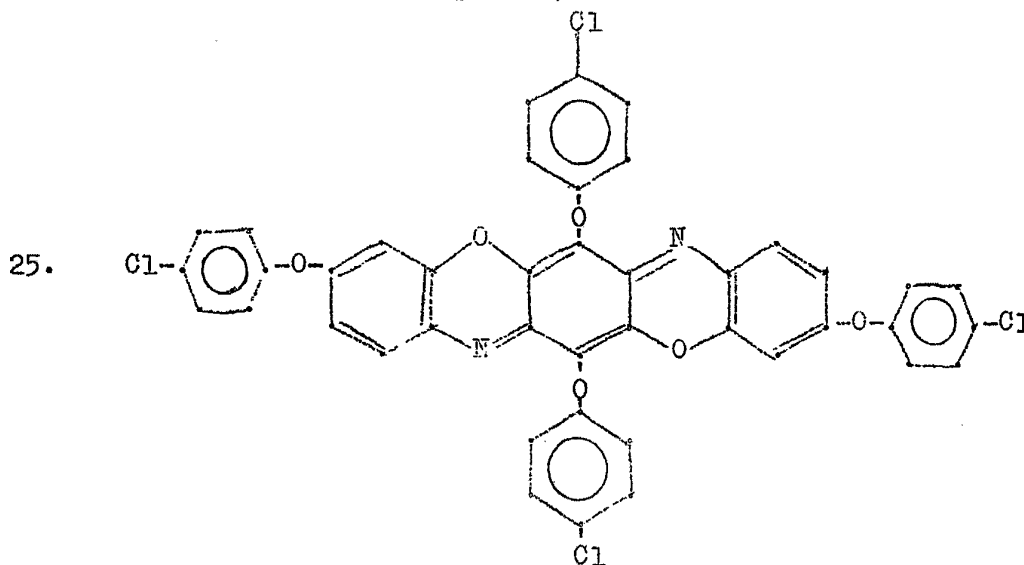
- 5. Dividiendo finamente el producto por molturación con cloruro de calcio anhidro, se obtiene un pigmento violado de colorido intenso y de muy buena resistencia a la luz, al sobre-laqueado y a la migración.

EJEMPLO 41

- 10. Si en la síntesis se emplean, en vez de los 18g de 2,5-dimetoxi-4-propionilamino-anilina, 24g de 2,5-dietoxi-4-benzoilamino-anilina y se procede en lo demás de la misma manera, se obtiene también un pigmento violado de propiedades igualmente buenas.

EJEMPLO 42

- 15. Se calientan a 190-195°C 23,2g de 2,5-di-(4'-clorofenoxi)-3,6-bis-(2'-metoxi-4-(4''-clorofenoxi)-fenilamino)-1,4-benzoquinona, 6,6cc de cloruro de benzofilo y 100cc de 1,2,4-triclorobenceno y se agita la mezcla por 4 h. a dicha temperatura. Después del enfriamiento hasta 80°C, se separa por filtración el pigmento precipitado, de la fórmula



414510

8 MAYO



se le lava con 1,2,4-triclorobenceno caliente a 80°C y luego con alcohol y se le seca en vacío a 100°C. Se obtienen 15,5 g de cristales violados de brillo metálico.

5. Después de dividir finamente el producto con cloruro de calcio anhidro, se obtiene un pigmento rojo azulado, de colorido intenso y de muy buena resistencia a la luz y a la migración.

10. La 2,5-di-(4'-clorofenoxi)-3,6-bis-(2'-metoxi-4'-(4"-clorofenoxi)-fenilamino)-1,4-benzoquinona se preparó de la manera siguiente:

15. Se calentaron hasta ebullición 16,8 g de 2,5-dimetoxi-3,6-bis-(4'-clorofenoxi)-1,4-benzoquinona (preparada mediante reacción de 2,3,5,6-tetra-(4'-clorofenoxi)-1,4-benzoquinona con metilato sódico en metanol, a temperatura de -10 a -15°C; punto de fusión, 172-174°C) con 20 g de 2-metoxi-4-(4'-clorofenoxi)-anilina en una mezcla de 150 cc de etanol y 70 cc de éter monoetílico de etilenglicol y se mantuvo la mezcla hirviendo por 20 horas. Después del enfriamiento hasta 50°C, se separó por filtración el producto precipitado, se lavó con alcohol y se le secó en vacío a 110°C. Rendimiento: 24,5 g de cristales rojoparduscos.

EJEMPLOS 43 a 53

25. Si en vez de los 20 g de 2-metoxi-4-(4'-clorofenoxi)-anilina se emplean cantidades equimolares de una de las aminas reseñadas en la columna 2 de la Tabla III y se procede en lo demás de la misma manera, se obtienen pigmentos de propiedades igualmente buenas. En la columna 3 de esta tabla se indican los matices de las tinturas con 0,2% de pigmento en las hojas de cloruro de polivinilo.

414510-8



TABLA III

Ejem. No	Amina	Matiz en hojas de cloruro de polivinilo con 0,2% de pigmento + 1% de TiO ₂
5. 43	 <chem>Nc1ccc(Oc2ccc(OC)cc2)cc1OC</chem>	rojiazul
10. 44	 <chem>Nc1cc(OC)c(Oc2ccc(OC)cc2)cc1OC</chem>	"
15. 45	 <chem>Nc1ccc(Oc2ccc3ccccc3c2)cc1OC</chem>	"
46	 <chem>Nc1ccc(Oc2ccccc2S3C=CC=C3Cl)cc1OC</chem>	"
20. 47	 <chem>Nc1ccc(OCC)cc1Sc2ccc(Cl)cc2</chem>	"
25. 48	 <chem>Nc1cc(OC)c(Oc2ccc(OC)cc2)c(Cl)c1</chem>	"

414510



TABLA III (cont.)

Ejem. No	Amina	Matiz en hojas de cloruro de polivinilo con 0,2% de pigmento + 1% de TiO ₂
5.		rojiazul
10.		"
15.		"
20.		"
25.		"

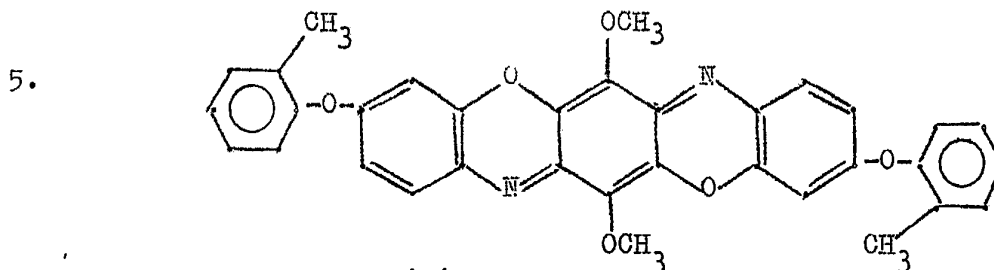
EJEMPLO 54

Se calientan a 200-205°C 38,6 g de 2,5-dimetoxi-3,6-bis-2',4'-bis-(2"-metilfenoxi)-fenilamino-1,4-benzoquinona con 100 cc de 1,2,4-triclorobenceno y se agita la mez

414510



cla durante 6 horas a dicha temperatura. Después del enfriamiento hasta 40°C, se separa por filtración el pigmento precipitado, de la fórmula



10. se le lava con 1,2,4-triclorobenceno y luego con alcohol y se le seca en vacío a 100°C. El rendimiento asciende a 22 g de cristales pardos, de brillo verde.

El producto tiñe el poliéster en la masa con colores rojos brillantes. Las tinturas son estables frente al calor y sólidas frente a la luz.

15. La 2,5-dimetoxi-3,6-bis-(2',4'-bis-(2"-metilfenoxi)-fenilamino)-1,4-benzoquinona se preparó de la manera siguiente:

20. Se suspendieron en 150 cc de metanol 29,6 g de 2,3,5,6-tetrafenol-1,4-benzoquinona y se enfrió la suspensión hasta 10°C. A temperatura de 10 a 15°C, se hizo afluir en 20 minutos una mezcla de 20,7 g de una solución de metilato sódico al 31% y 20 cc de metanol. Se agitó por una hora todavía a la temperatura del ambiente y luego se calentó hasta 60°C. Después de añadir 36,7 g de éter di-o-cresílico de 25. 4-amino-resorcina, se calentó en reflujo por 6 horas y, tras del enfriamiento hasta 50°C, se separó por filtración el producto de color oliváceo, se le lavó con alcohol, con agua y otra vez con alcohol y se le secó en vacío a 100°C. El rendimiento ascendió a 20,9 g.

414510

8



5. Si en lugar de los 38,6 g de 2,5-dimetoxi-3,6-bis- $\left[2',4'-\text{bis}(2''\text{-metilfenoxi})\text{-fenilamino}\right]-1,4\text{-benzoquinona}$ se emplean 40,2 g de 2,5-dietoxi-3,6-bis- $\left[2',4'-\text{bis}(4''\text{-metilfenoxi})\text{-fenilamino}\right]-1,4\text{-benzoquinona}$ y se procede en lo demás de la misma manera, se obtiene también un pigmento rojo de propiedades igualmente buenas.

EJEMPLOS 55 a 62

10. Si en vez de los 36,7 g de éter di-o-cresílico de 4-amino-resorcina se emplean cantidades equimolares de una de las aminas reseñadas en la columna 2 de la Tabla IV que sigue y se procede en lo demás de la misma manera, se obtienen pigmentos de propiedades igualmente buenas. En la columna 3 se indican las tonalidades de placas de fundición inyectada de 2 mm de espesor teñidas con 0,5% de pigmento.

15.

TABLA IV

20.

25.

Ejem. No	Amina	Matiz en hojas de cloruro de polivinilo con 0,2% de pigmento + 1% de TiO ₂
55		rojiazul
56		rojo

414510 MAR 1973



TABLA IV (cont.)

5.
10.
15.
20.
25.

Ejem. No	Amina	Matiz en hojas de cloruro de polivinilo con 0,2% de pigmento + 1% de TiO ₂
57		rojo
58		"
59		"
60		"

414510



TABLA IV (cont.)

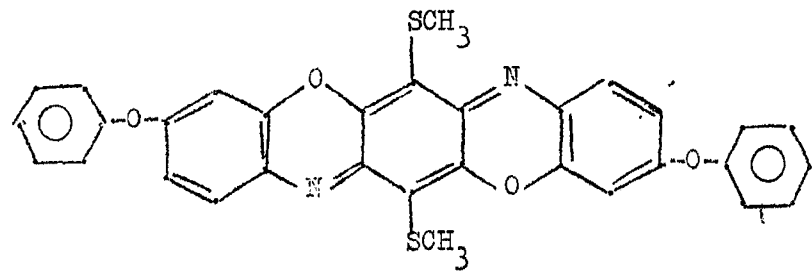
5.
10.
15.

Ejem. Nº	Amina	Matiz en hojas de cloruro de polivinilo con 0,2% de pigmento + 1% de TiO ₂
61		rojo
62		rojiazul

EJEMPLO 63

20. Se calientan a 200-205°C 33,78 g de 2,5-di-metil
mercapto-3,6-bis-(2',4'-di-fenoxi)-fenilamino-1,4-benzoqui-
nona con 100 cc de 1,2,4-triclorobenceno y se agita la mez-
cla a dicha temperatura durante 3 horas. Después del enfria-
miento hasta 50°C, se separa por filtración el pigmento pre-
cipitado, de la fórmula

25.



414510-8



se le lava con 1,2,4-triclorobenceno, con alcohol y con acetona y se le seca en vacío a 100°C. El rendimiento asciende a 20 g de cristales violados con brillo verde.

5. Después de dividir finamente el producto por molidura con cloruro de calcio anhidro, se obtiene un pigmento rojo que tiñe de rojo brillante el poliéster en la masa. Las tinturas son estables frente al calor y sólidas a la luz.

10. La 2,5-di-metilmercapto-3,6-bis-(2',4'-difenoxi)-fenilamino-1,4-benzoquinona se preparó de la manera siguiente:

15. Se suspendieron en 80 cc de metanol 28,6 g de 2,3,5,6-tetrafenoxi-1,4-benzoquinona y se enfrió la suspensión hasta 10°C. En esta suspensión se instiló entonces en 20 minutos, a 10-15°C, una solución de 8,64 g de metilmercaptano, disueltos en una mezcla de 80 cc de metanol y 20,9 g de una solución al 31% de metilato sódico. Se agitó al cabo de una hora a la temperatura del ambiente y luego se calentó a 60°C.
20. Después de añadir 28 g de 2,4-difenoxi-anilina, se calentó en reflujo por una noche y, tras el enfriamiento hasta 50°C, se separó por filtración el producto precipitado, de color amarillo pardusco, se le lavó con alcohol, con agua y otra vez con alcohol y se le secó en vacío. El rendimiento ascendió a 20,7 g.

EJEMPLO 64

25. Se obtiene un pigmento igualmente rojo y en las mismas buenas propiedades si, procediendo en lo demás de la misma manera, en lugar de los 33,78 g de 2,5-di-metilmercapto-3,6-bis-[(2',4'-difenoxi-fenilamino)]-1,4-benzoquinona se utilizan en la reacción 40,5 g de 2,5-di-etilmercapto-3,6-bis-

414510 -8 MAR 1953

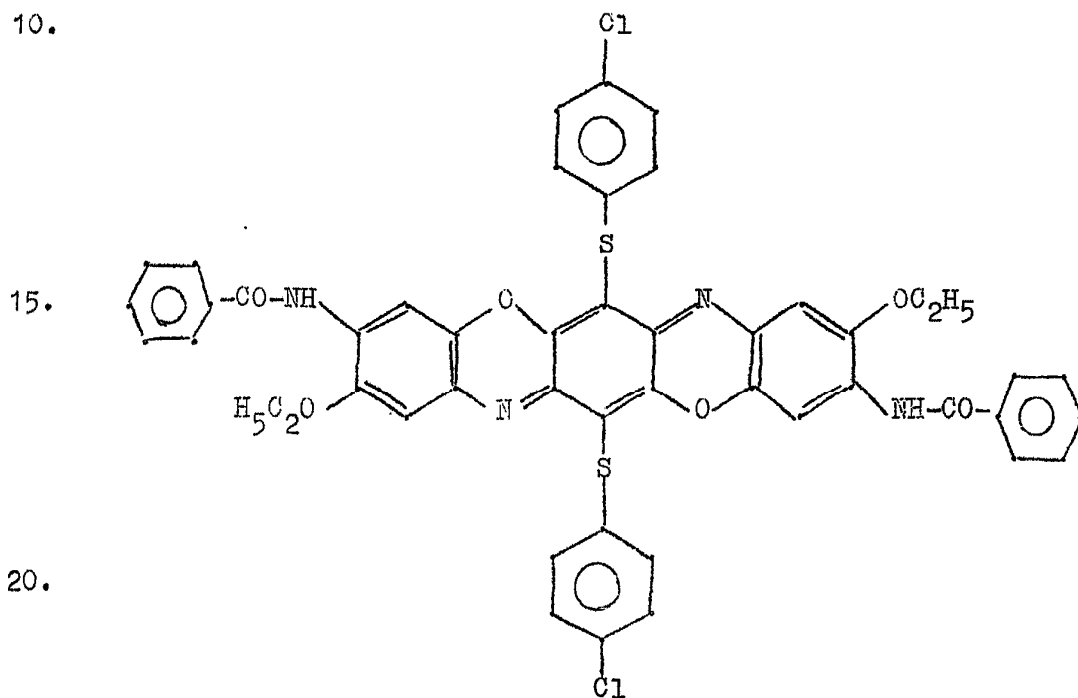


--2',4'-bis-(4"-metoxifenoxi)-fenilamino-1,4-benzoquinona.

EJEMPLO 65

Se calientan a 120-125°C durante una noche 27,2 g de 2,3,5,6-tetra-(4'-clorofeniltio)-1,4-benzoquinona con 24,1 g de 2,5-dietoxi-4-benzoilamino-anilina, 5,2 g de quinolina y 200 cc de 1,2,4-triclorobenceno. Luego se calienta hasta 200-205°C y se agita a esta temperatura por 7 horas. Después del enfriamiento hasta 100°C, se separa por filtración el pigmento precipitado, de la fórmula

10.



15.

20.

se le lava con 1,2,4-triclorobenceno caliente a 100°C y luego con alcohol y se le seca en vacío a 100°C. El rendimiento asciende a 15,5 g de cristales verdes de brillo metálico.

25.

Después de dividir finamente el producto por molienda con cloruro de calcio anhidro, se obtiene un pigmento azul rojizo de colorido intenso y de muy buena solidez a la luz, al sobrelaqueado y a la migración.



414510 -8

EJEMPLO 66

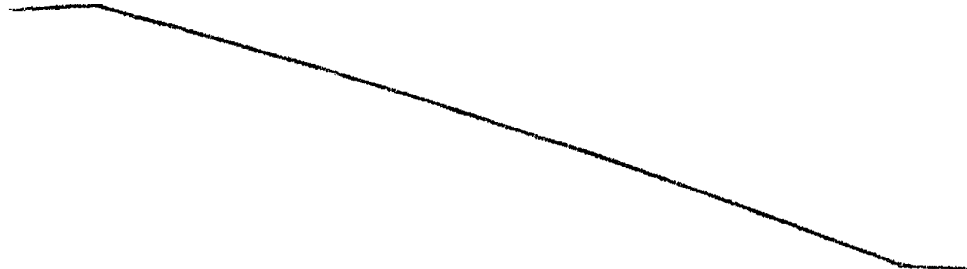
5. Si en vez de los 27,2 g de 2,3,5,6-tetra-(4'-clorofeniltio)-1,4-benzoquinona se emplean 23,84 g de 2,3,5,6-tetra-(4-metilfeniltio)-1,4-benzoquinona, procediendo en lo demás de la misma manera se obtiene también un pigmento azul rojizo de propiedades igualmente buenas.

EJEMPLO 67

10. Se calientan en ebullición durante 18 horas 27,14g de 2,4,5,6-tetra-(4-clorofeniltio)-1,4-benzoquinona y 19,3 g de 3-amino-N-etilcarbazol en una mezcla de 150 cc de etanol, 60 cc de éter monoetílico de etilenglicol y 3,5 g de morfina. Después del enfriamiento hasta 50°C, se separa por filtración el dianilo precipitado, se le lava con alcohol y se le seca en vacío a 100°C. Se obtienen 28,4 g de cristales pardos.

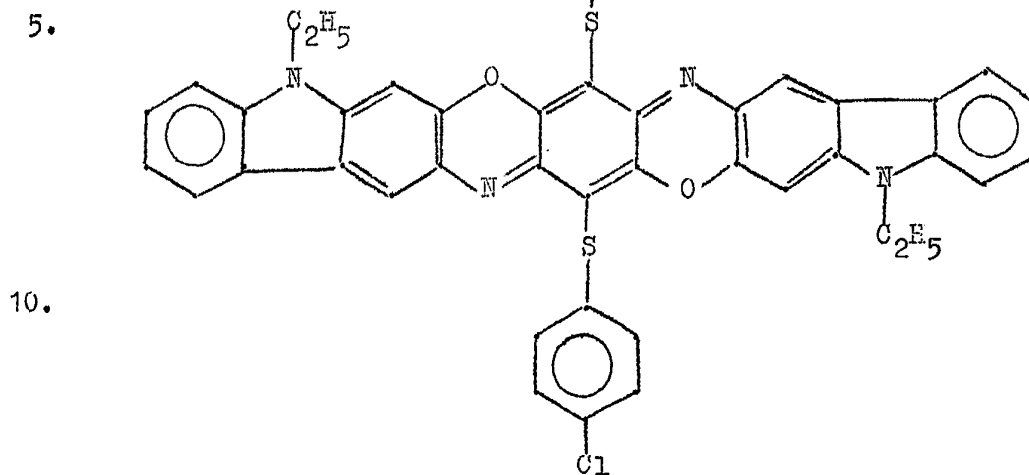
15. 28,33 g de dianilo se calientan a 175-180°C durante 5 horas con 250 cc de 1,2-diclorobenceno y 4,6 cc de sulfocloruro de benceno. Después del enfriamiento hasta 110°C, se separa por filtración el producto precipitado, de la fórmula indicada antes, se le lava con 1,2-diclorobenceno caliente a 110°C y luego con alcohol y se le seca en vacío a 120°C. Rendimiento: 10 g de cristales verdes de brillo metálico. El colorante corresponde a la fórmula

25.





414510



Después de dividir finamente el producto por mol-

15. turación de cloruro de calcio anhidro, se obtiene un azul rojizo de colorido intenso y de muy buena solidez a la luz, a la intemperie, al sobrelaqueado y a la migración.

EJEMPLO 68

0,6 g del pigmento preparado según el Ejemplo 1

20. y molido con cloruro de calcio se mezclan con 67 g de cloruro de polivinilo, 33 g de ftalato de dioctilo, 2 g de dilaurato de dibutil-estaño y 2 g de dióxido de titanio y se lamina la mezcla durante 10 minutos en 140°C. Se obtienen hojas de cloruro de polivinilo de un azul rojizo puro, con muy

25. buena solidez a la migración y a la luz.

EJEMPLO 69

En un molino de bolas se muelen durante 48 horas 10 g de dióxido de titanio, 35 g de una solución al 60% en xileno/butanol 1:1 de una resina modificada ureo-alquídica,

414510



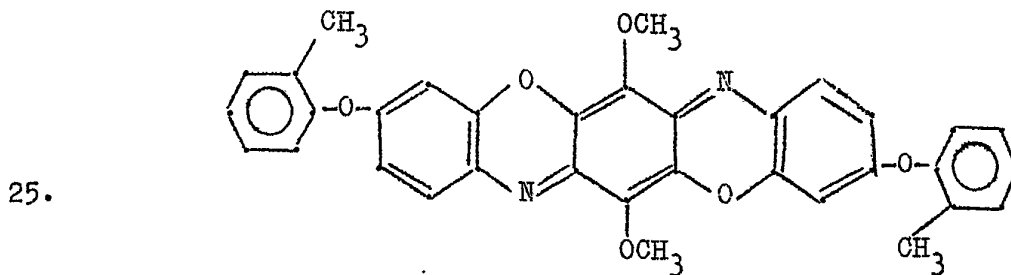
- 10 g de esencia de trementina y 5 g de xileno con 2 g del pigmento preparado según el Ejemplo 8. Cuando se vierte sobre hojas de aluminio esta laca teñida y se la cuece durante una hora a 120°C, se logra laqueados que se distinguen por un matiz violado muy rojizo, puro y de muy buena solidez a la luz, a la intemperie y al sobrelaqueado.
- 5.

EJEMPLO 70

- En un tambor mezclador sobre caballete de rodillos, con los rodillos a la velocidad de 70 revoluciones por minuto, se mezclan intensamente durante 10 minutos 1000 g de polipropileno (tipo Moplen 550 G, de la firma Montecatini, de Milán) y 1 g del pigmento preparado y molido según el Ejemplo 13. El granulado teñido, seco, se elabora luego en una máquina helicoidal para fundición inyectada, a 250°C. Se obtienen así placas de azul rojizo puro. Las tinturas son resistentes al calor y a la luz.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 71

- Se mezclan intensamente en un tambor mezclador 1000 partes de granulado de tereftalato de polietileno y 1 parte de fosfito de trietilo. Después de añadir 2,5 partes del colorante de la fórmula
- 20.



se sigue mezclando por 15 minutos más y luego se seca en vacío y a 120°C durante 10 a 12 horas. El granulado así tratado se hila por el procedimiento de hilatura en fusión, a



18 MAY. 1973

250-275°C. Se obtienen fibras teñidas de un rojo azulado puro y vivó, que presentan muy buena solidez a la luz, a la intemperie y a la migración.

EJEMPLO 72

- 5. Para preparar un color para fines de artes gráficas se muelen y trituran en la calandria de tres rodillos 2 g del pigmento preparado según el Ejemplo 5, Table I, y molido con sal, 36 g de hidróxido de aluminio, 60 g de barniz de aceite de linaza de viscosidad mediana y 0,2 g de linoleato de cobalto.
- 10.

Con esta pasta colorante se producen estampados rojiazules puros, de gran intensidad de colorido y de buena solidez a la luz.

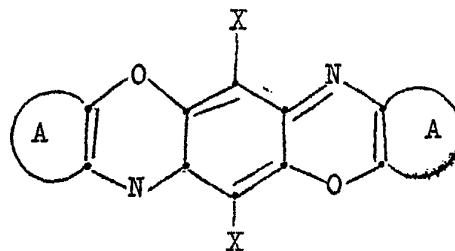
- . . -

N O T A

- 15. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 6872/72 del 9.5.72 y 3777/73 del 15.3.73.

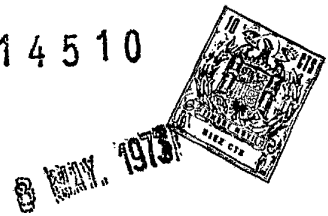
1. Procedimiento para la preparación de colorantes dioxacínicos de la fórmula

20.

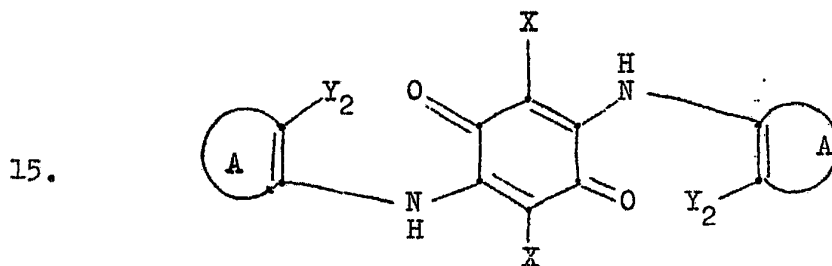


25. en las que

[Handwritten signature]



5. A significan radicales aromáticos (en particular, radicales bencénicos) y las X significan grupos de alcoxilo, aralcoxilo, ariloxilo, alquilmercapto, aralquilmercapto o arilmercapto, pero en el caso de que X signifique un grupo de alcoxilo los radicales A deben estar exentos de grupos sulfonamídicos,
10. caracterizado por someterse a una operación de cierre del anillo conducente a dioxacinas una 2,5-diarilamino-benzoquinona de la fórmula



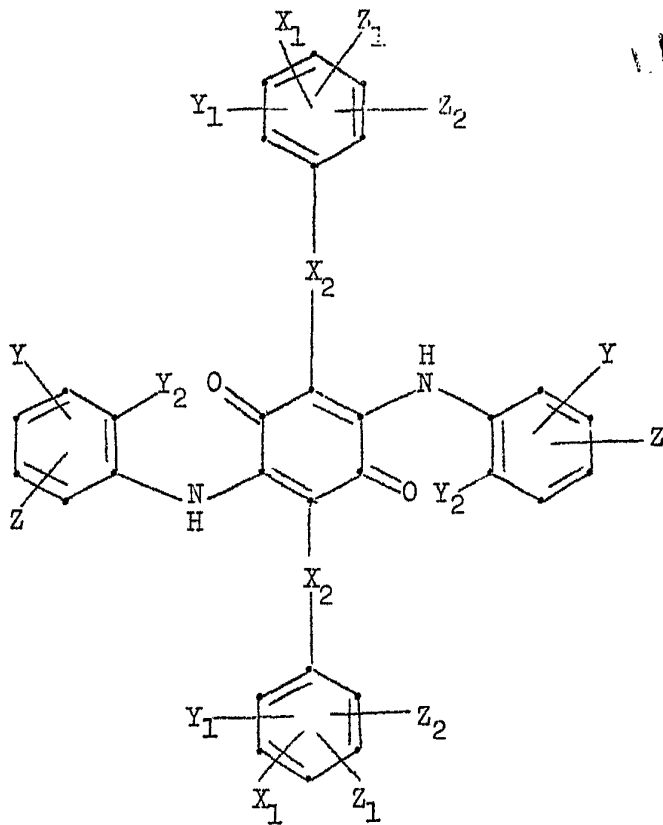
- en la que
20. Y_2 significa un átomo de hidrógeno o un grupo de alcoxilo, alquilmercapto, ariloxilo o arilmercapto y las X tienen el significado que se les asignó antes.

25. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por partirse de una diarilaminobenzoquinona de la fórmula



MAY 1942

5.
10.
15.



en la que

20.
25.

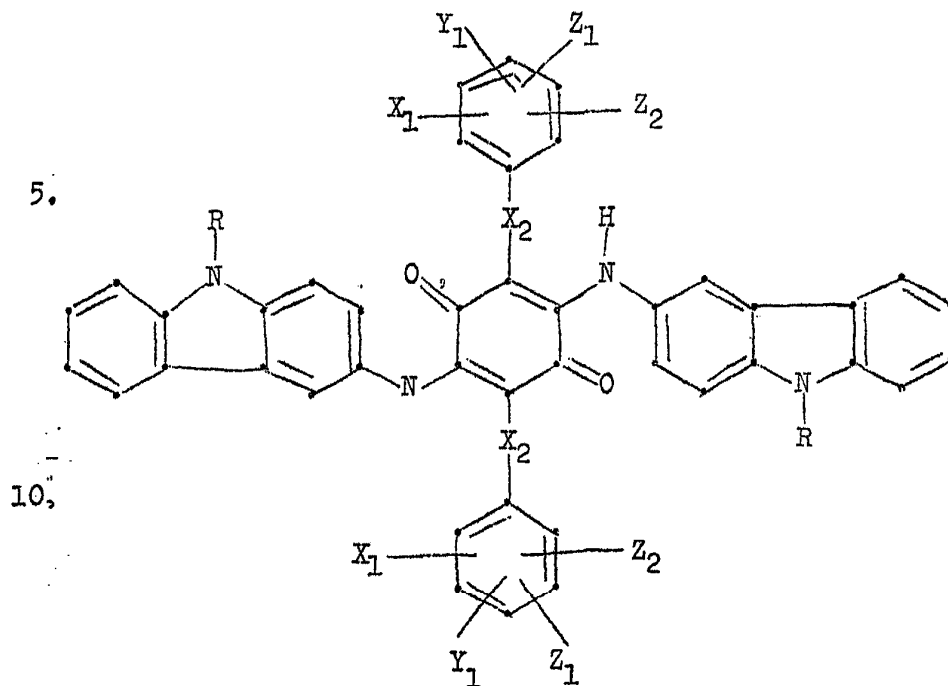
Y y Z significan átomos de hidrógeno o de halógeno, grupo de nitro, ciano o carbamoilo, grupos de alquilo inferior, alcoxilo, alquilmercapto, alquilsulfonilo, alcanoil, alcanoilamino, alcocarbonilo, alquilcarbamoilo o alquilsulfamoilo, grupos de fenoxilo (eventualmente substituidos por átomos de halógeno o por grupos de alquilo inferior, alcoxilo, alcanoil, fenilo o fenoxilo), grupos de fenilo, benzoilo, o benzoilamino (eventualmente substituidos por átomos de halógeno o por grupos de alquilo inferior, alcoxilo o alcocicarbo-



- nilo), grupos de acilamino heterocíclicos o grupos (eventualmente substituidos por átomos de halógeno, grupos de trifluorometilo o grupos de alquilo inferior, alcoxilo o alcocixarbonilo) de fenilcarbamoilo, fenilsulfamoilo o fenilamino
- o bien los radicales
- Y y Z forman un anillo carbocíclico o heterocíclico yuxtacondensado;
10. X_1 significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo de alquilo, alcoxilo, alcanoilo o alcocixarbonilo, un grupo de trifluorometilo, un grupo de carbonamida (eventualmente substituido por radicales de alquilo inferior o fenilo) o un grupo (eventualmente substituido por átomos de halógeno o grupos de alquilo o alcoxilo inferior) de fenilo, fenoxilo o benzoilo;
15. Y_1 y Z_1 significan átomos de halógeno o grupos de alquilo o alcoxilo inferior;
20. Z_2 significa un átomo de hidrógeno o de halógeno;
- X_2 significa un átomo de oxígeno o un átomo de azufre; e
25. Y_2 significa un átomo de hidrógeno o un grupo de alcoxilo o ariloxilo.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por partirse de una diarilaminobenzoqui-

nona de la fórmula



15. en la que

R significa un átomo de hidrógeno o un grupo de alquilo inferior,

mientras que

X_1 , X_2 , Y_1 , Z_1 y Z_2 tienen el mismo significado que se les asignó antes.

20.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por efectuarse el cierre del anillo mediante calentamiento en un disolvente orgánico inerte.

5. Procedimiento para la preparación de colorantes dioxacínicos.

25.

Según se describe y reivindica en la presente

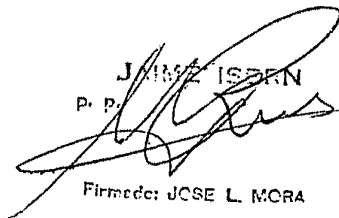


8 MAY

memoria descriptiva que consta de 44 hojas foliadas
y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 8 de Mayo de 1973

P.a.

JOSÉ L. MORA
P. P.

Firmado: JOSÉ L. MORA

