

443040

PATENTE DE INVENCIÓN

Le A 16 099-Sp.

COPY

Cl. 16 099-Sp. CO9B

# Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COLORANTES O-CIANOAZOICOS.

*Solicitante:* BAYER AKTIENGESELLSCHAFT., entidad alemana, residente  
en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.



1 No. 1.125.863 (= Patente publicada no examinada de la Rep. Fed Ale-  
mana No. 1.544.563), se procede de tal manera que, terminada la  
reacción realizada con el empleo de sal de cobre monovalente, se pre-  
cipita el colorante conjuntamente con las sales de cobre monovalente,  
5 se acondiciona la torta de filtración con agua a un estado fangoso, se  
transforman las sales de cobre monovalente, mediante usuales agentes  
de oxidación, en sales hidrosolubles de cobre bivalente o, mediante usua-  
les agentes formadores de complejos, en compuestos complejos hidro-  
solubles, y finalmente se separan por filtración los colorantes insolu-  
10 bles en agua y se los lavan hasta su condición exenta de cobre.

En principio similar es el procedimiento según  
la Patente norteamericana No. 3.772.268, en el cual, sin embargo, se  
aplican agentes especiales formadores de complejos.

15 Los preconocidos procedimientos removedores de  
cobre, sin embargo, además del modo operativo, en la mayoría de los  
casos, de dos etapas, presentan la desventaja de que todo el cobre entra  
en las aguas residuales, de las cuales, debido a su toxicidad, ha de ser  
separado por reacciones de precipitación.

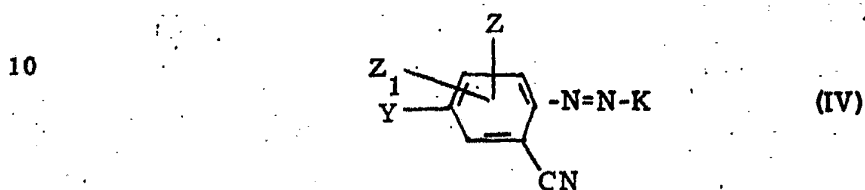
20 Por estas razones, ya se propuso (compárese:  
Patente publicada no examinada de la Rep. Fed. Alemana No. 2.341.109)  
el empleo de cianuros complejos de álcali-cobre para el intercambio de  
halógeno-cianógeno. El procedimiento, sin embargo, no satisface por-  
que cobre sigue siendo retenido en el colorante en cantidades manifiestas.

25 Ahora se ha encontrado que en forma sencilla -  
sin aislamiento intermedio y sin cargar las aguas residuales con cobre-

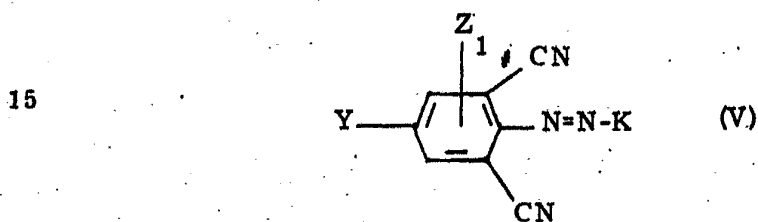


- 1            benceno o naftaleno o tambien un radical benzisotiazol,
- X    un sustituyente halógeno, preferiblemente cloro o bromo,
- que se encuentra en el radical A en la posición orto con relación
- al grupo azo,
- 5       K    el radical de un componente de copulación y
- n    uno de los números 1 y 2.

Por este nuevo procedimiento pueden producirse,  
de preferencia , colorantes de la fórmula IV



y V



en cuyas fórmulas representan

- 20    Y    hidrógeno o un grupo  $-NO_2$ ,  $-CN$ ,  $-R_1$ ,  $-OR_1$ ,  $-CF_3$ ,  $-SO_2R_1$ ,  
 $-SO_2N$   $\begin{matrix} / R_2 \\ \backslash R_3 \end{matrix}$ ,  $-F$ ,  $-Cl$ ,  $-Br$ ,  $-COR_4$  o  $-N=N-R_5$ , representando

$R_1$  un radical alquilo, aralquilo o arilo eventualmente sustituido,  
 $R_2$  y  $R_3$  hidrógeno o sustituyentes iguales o diferentes que tambien  
juntos pueden ser parte de un anillo heterocíclico,

- 25     $R_4$  hidrógeno,  $-OH$ , el radical  $-R_1$ ,  $-OR_1$  o  $-N$   $\begin{matrix} / R_2 \\ \backslash R_3 \end{matrix}$ , y

1

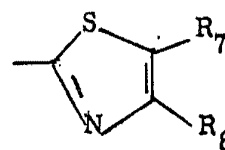
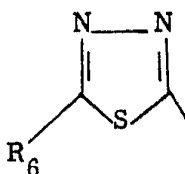
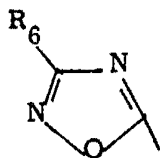
R<sub>5</sub> arilo,

Z hidrógeno o sustituyentes, siendo entre éstos preferidos los grupos

-NO<sub>2</sub>, -CN, -R<sub>1</sub>, -OR<sub>1</sub>, CF<sub>3</sub>, -SO<sub>2</sub>R<sub>1</sub>, -SO<sub>2</sub>N $\begin{matrix} R_2 \\ R_3 \end{matrix}$ , -Cl, -Br,

5

-COR<sub>4</sub>, y heterocícllos de las fórmulas VI, VII y VIII



10

(VI)

(VII)

(VIII)

representando:

R<sub>6</sub> hidrógeno o R<sub>1</sub>,

R<sub>7</sub> metilo o conjuntamente con R<sub>8</sub> un anillo de benceno condensado, y

15

R<sub>8</sub> -CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> o -CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>;

Z<sub>1</sub> hidrógeno o sustituyentes, siendo entre éstos preferidos los

grupos -NO<sub>2</sub>, -CN, -R<sub>1</sub>, OR<sub>1</sub>, CF<sub>3</sub>, -SO<sub>2</sub>R<sub>1</sub>, -SO<sub>2</sub>N $\begin{matrix} R_2 \\ R_3 \end{matrix}$ ,

-Cl, -Br, -COR<sub>4</sub>, pudiendo

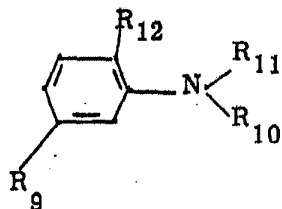
20

Z y Z<sub>1</sub> formar también juntos un anillo de isotiazol condensado,

K tiene el significado ya indicado.

Radicales apropiados K son radicales de componentes de copulación de las series de benceno, naftaleno, indol, pídridina y tetrahidroquinolina, pero preferiblemente radicales p'-aminoarileno N-sustituídos y particularmente anilonas de la fórmula IX

25



(IX)

en la cual representan

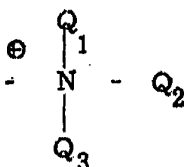
R<sub>9</sub> hidrógeno, alquilo, alcoxi, ariloxi, alquilcarbonilamino, aralquilcarbonilamino, cicloalquilcarbonilamino, arilcarbonilamino, heterilcarbonilamino, alcoxicarbonilamino, alquilsulfonilamino, arilsulfonilamino, aminocarbonilamino, CN, CF<sub>3</sub>, carbamoilo, dialquilaminocarbonilo, alcoxicarbonilo, sulfamoilo, dialquilamino-sulfonilo o alquilsulfonilo,

R<sub>10</sub> hidrógeno, alquilo, aralquilo o arilo,

R<sub>11</sub> hidrógeno, alquilo o aralquilo

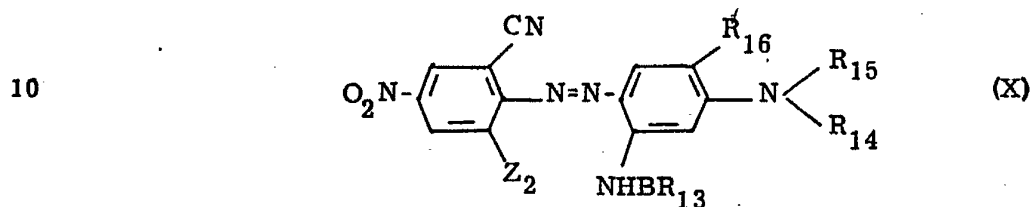
R<sub>12</sub> hidrógeno, alquilo, alcoxi, ariloxi, aralcoxi, halógeno, CN, carboxilo o alcoxicarbonilo.

Bajo los radicales alquilo y alcoxi mencionados precedentemente en cualquier relación o combinación (vale decir p. ej. también con alquilsulfonil o alcoxicarbonil) han de entenderse preferiblemente tales radicales con 1 a 4 átomos de carbono que preferiblemente están substituidos una vez por OH, CN, halógeno, alcoxi de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, alquilcarboniloxi de C<sub>2</sub> a C<sub>5</sub> o por grupos de amonio de la fórmula



1 en la cual  $Q_1$ ,  $Q_2$  y  $Q_3$  significan alquilo, cicloalquilo, aralquilo o  
arilo o bien constituyen los miembros restantes de un N-heterociclo,  
tal como piridina, imidazol y triazol, mientras que bajo los radicales  
arilo o ariloxi, se entienden preferiblemente radicales fenilo o fenoxi  
5 que eventualmente están substituidos una vez por Cl, Br,  $NO_2$ , CN,  
alcoxi ( $C_1$  a  $C_4$ ), alquilo ( $C_1$  a  $C_4$ ).

En forma bien particularmente preferida pueden prepararse, según el nuevo procedimiento, colorantes de la fórmula X



en la cual presentan

$Z_2$  nitro, ciano, trifluormetilo, halógeno, metilsulfonilo, etilsulfonilo  
15 o propilsulfonilo, carbamoilo, N-metilcarbamoilo, N-etilcarbamoilo,  
N,N-dimetilcarbamoilo, N,N-diethylcarbamoilo, sulfamoilo, N-  
metilsulfamoilo, N-etilsulfamoilo, N,N-dimetilsulfamoilo, N,N-die-  
tilsulfamoilo,

B -CO-, -CO<sub>2</sub>- o -SO<sub>2</sub>-,

20  $R_{13}$  alquilo, aralquilo, arilo o  $NV_1V_2$ ,

$V_1$  hidrógeno, alquilo, aralquilo, arilo,

$V_2$  hidrógeno, alquilo, aralquilo,

$R_{14}$  hidrógeno, alquilo, aralquilo o arilo,

$R_{15}$  hidrógeno, alquilo o aralquilo

25  $R_{16}$  hidrógeno, alquilo, alcoxi, ariloxi, aralcoxi,

1 y debiendo valer la condición de que E = -CO- o -SO<sub>2</sub> -, si  
R<sub>13</sub> = NV<sub>1</sub>V<sub>2</sub>.

Bajo los radicales alquilo y alcoxi tambien aquí  
se entienden tales radicales con 1 a 4 átomos de carbono que preferible-  
mente una vez están substituidos por OH, CN, halógeno, alcoxi de  
5 C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, alquilcarboniloxi de C<sub>2</sub> a C<sub>5</sub>, mientras que bajo los radicales  
arilo o ariloxi se entienden preferiblemente radicales fenilo o fenoxi  
que están eventualmente substituidos por Cl, Br, NO<sub>2</sub>, CN, alcoxi  
de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>.

10 Como compuestos de zinc-cianógeno de la fórmula  
la I son apropiados NaZn(CN)<sub>3</sub>, KZn(CN)<sub>3</sub>, pero particularmente tam-  
bien los complejos bien solubles en disolventes orgánicos, a saber,  
Na<sub>2</sub>Zn(CN)<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>Zn(CN)<sub>4</sub> y particularmente Zn(CN)<sub>2</sub>. El cianuro de  
zinc y sus complejos de cianuros son facilmente obtenibles por reacción  
15 de halogenuros de zinc o cianuro de zinc con cianuros de álcali. Los  
mismos pueden ser aplicados como tales o bien pueden ser formados re-  
cción en el medio de reacción.

El cianuro de zinc (fórmula I, m=O) a emplear en  
el nuevo procedimiento según la invención, así como el Zn(CN)<sub>2</sub> conte-  
nido en los complejos de cianuro de zinc, son transformados en el pro-  
ceso de intercambio de halógeno-cianógeno en forma prácticamente cuan-  
titativa en los correspondientes halogenuros de zinc- en el preferido  
20 empleo de colorantes o-bromosazbicos, en ZnBr<sub>2</sub> -, que son facilmente  
solubles en los disolventes polares en que tales reacciones son reali-  
zadas usualmente.  
25

1                   También los compuestos de cobre que por lo  
general son manifestamente más difícilmente solubles, quedan en so-  
lución en forma prácticamente total, en virtud de que son aplicados en  
cantidades substancialmente menores que en los procedimientos usua-  
5 les. Por ésto, de acuerdo con el nuevo procedimiento, se obtienen sin  
procedimientos ulteriores de purificación directamente los deseados  
colorantes o-cianoazóicos en forma prácticamente exenta de metales  
(vale decir, zinc y cobre  $\leq 0,1\%$ ).

                  Lo mismo vale para los halogenuros de álcali  
10 formados secundariamente en el empleo de complejos de cianuros de  
metal alcalino y zinc de la fórmula I con  $m = 1$  ó  $2$ , los cuales son par-  
cialmente solubles o bien pueden ser eliminados fácilmente por lavado  
con agua.

                  La cantidad del compuesto de cobre monovalente  
15 a aplicar según la invención es variable y esencialmente depende de su  
solubilidad en el disolvente empleado en cada caso, de la clase del di-  
solvente y eventualmente del tipo de colorante. La cantidad óptima pue-  
de ser determinada fácilmente en cada caso por simples ensayos previos.

                  Por lo general, se trabaja con 0,1 a 20 %, pre-  
20 feriblemente 2,0 a 10% en moles del compuesto de cobre monovalente  
(calculado sobre el halógeno a intercambiar).

                  Como compuestos de cobre monovalente entran  
en consideración, por ejemplo,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}$  y  $\text{CuI}$ , pero preferiblemente  
 $\text{CuBr}$  y particularmente  $\text{CuCN}$ . Además es también posible formar las  
25 sales de cobre monovalente en el medio de reacción a partir de com-

1       puestos de cobre bivalente, por ejemplo por reacción de sales de cobre  
bivalente con iones de cianuro o bien por reducción de sales de cobre  
bivalente con otros agentes reductores apropiados.

5       En el empleo de cianuro de cobre como compues-  
to de cobre monovalente, la proporción es elegida preferiblemente de  
tal modo que la suma de cianuro de cobre y de  $Me_m Zn(CN)_2 + m$   
está en la relación estequiométrica al halógeno a intercambiar. En el  
empleo de otros compuestos de cobre monovalente como catalizador, los  
cianuros de zinc de la fórmula I son aplicados preferiblemente en can-  
10       tidades estequiométricas.

Un mayor exceso de cianuros de zinc conduce,  
en la mayoría de los casos, a concentraciones superiores de zinc,  
cobre y cianuro.

15       Como disolventes son apropiados todos aquellos has-  
ta ahora descritos para el intercambio de halógeno-cianógeno, entran en  
consideración disolventes próticos polares, tales como éteres monoal-  
quílicos de etilen- o dietilenglicol y, sobre todo, disolventes apróticos  
polares, tales como p. ej. las amidas de ácidos carboxílicos y lactamas  
eventualmente alquiladas en el nitrógeno, sulfóxidos dialquílicos, fosfatos  
20       trialquílicos, triamidas de ácidos hexaalquilfosfóricos y nitrilos de áci-  
dos carboxílicos.

A título de ejemplo, sean mencionados:

éter monometílico de glicol, éter monoetílico de glicol, éter mono-  
metílico de dietilenglicol, éter monoetílico de dietilenglicol.

25       N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N-metilpirrolidona,

1 tetrametilúrea, sulfóxido de dimetilo, tetrametilensulfona, fosfato  
de trietilo, triamida de ácido hexametilfosfórico, acetonitrilo.  
También agua entra en consideración. La temperatura de reacción está  
generalmente entre 20 y 220°C, siendo preferidas las temperaturas entre  
5 20 y 150°C.

Terminada la reacción, los productos de reac-  
ción en caso necesario- pueden ser precipitados por disolventes polares.  
Para ésto se prestan disolventes orgánicos fácilmente volátiles, tales co-  
mo acetona y cloroformo, pero particularmente agua y bien particular-  
10 mente disolventes próticos polares, tales como alcoholes de bajo peso  
molecular con 1 a 4 átomos de carbono.

El nuevo procedimiento constituye un mejoramien-  
to decisivo, porque permite producir colorantes cianoazóicos muy po-  
bres en cobre con un contenido residual de cobre de  $\leq 0,1\%$ , sin ais-  
15 lamiento intermedio, en un procedimiento sencillo y rápido de etapa  
única. Ventajas ulteriores han de verse en que es necesaria tan solo  
una fracción de las cantidades de cobre anteriormente usuales para la  
producción del colorante. Además, en el nuevo procedimiento no hace  
falta aplicar catalizadores de CO, tales como p. ej. bases de nitrógeno.  
20 Los rendimientos y la pureza de los colorantes obtenidos según el  
procedimiento de cianuro de zinc, son por lo menos iguales, pero en  
parte mejores que según el procedimiento de cianuro de cobre.

Dado que en el aislamiento, respectivamente la  
precipitación, de los colorantes, de preferencia, se lava, respectiva-  
25 mente se precipita con disolventes orgánicos polares, tales como p. ej.

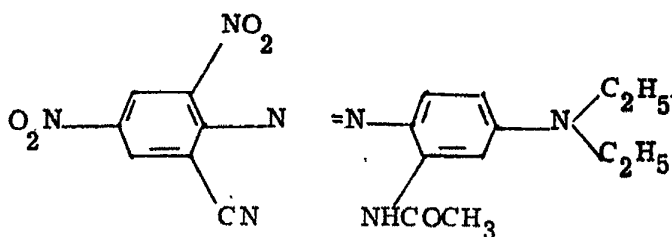
1 metanol, todas las sales de metales pesados quedan disueltos en la fase orgánica. Así llega a evitarse que las aguas de salida sean cargadas con aguas residuales venenosas conteniendo metales pesados y cianuro.

5 El disolvente o también la mezcla de disolventes, tal como p. ej. dimetilformamida/metanol, que existe en el filtrado del colorante cianoazóico, entonces puede ser fácilmente recuperado o separado por destilación.

10 Gracias a la sustitución amplia de CuCN monovalente por el Zn(CN)<sub>2</sub> bivalente, la lejía madre orgánica del colorante azóico contiene mucho menos sales inorgánicas, con el resultado de que en la destilación de esta lejía madre puede recuperarse una proporción mucho mayor de disolventes.

Ejemplo 1.

15 Preparación del colorante de la fórmula



20 Una mezcla de 277 g de 3-acetamino-4-(2'-bromo-4',6'-dinitrofenilazo)-N,N-diétilanilina, de 1,3-cianuro de cobre monovalente, de 33,4 de cianuro de zinc y de 500 ml de dimetilformamida, es calentada bajo agitación dentro de una hora a 100°C.  
25 Se agita todavía durante 30 minutos a esta temperatura, entonces se

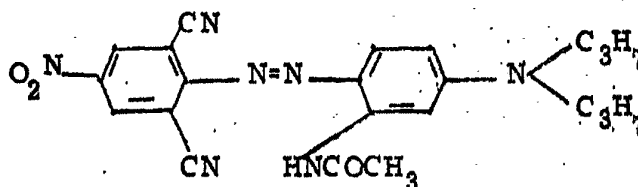
1 deja enfriar hasta 75 °C y se precipita el colorante por adición de  
1 litro de metanol. Después del enfriamiento a la temperatura ambien-  
te, se recoge por succión, se lava con 200 ml de metanol, con 300 ml  
de ácido clorhídrico al 10% y con 2 litros de agua. El rendimiento en  
5 colorante seco cromatográficamente puro asciende a 230 g correspon-  
dientes a 93,5 % de la teoría. El contenido de cobre es de 0,01 %, el  
contenido de zinc de 0,02 %.

Ejemplo 1a.

10 Una mezcla de 34,6 g de 3-acetamino-4-(2'-  
bromo-4',6'-dinitrofenilazo)-N,N-dietilanilina, de 0,3 g de cianuro  
de cobre monovalente y de 100 ml de dimetilformamida, es calentada  
bajo agitación hasta 100 °C. A esta temperatura bajo agitación se instila  
dentro de 30 minutos una solución filtrada de 1,7 g de cianuro de sodio y  
de 2,3 g de cianuro de zinc (al 90% aproximadamente) en 50 ml de  
15 dimetilformamida y se agita todavía durante una hora a 100 °C. Después  
del enfriamiento hasta 80 °C, se mezcla con 125 ml de metanol y se  
deja enfriar hasta la temperatura ambiente. Se recoge por succión y se  
lava con 30 ml de metanol y con 500 ml de agua. El rendimiento en  
colorante puro seco asciende a 24,2 g. El contenido de cobre y zinc  
20 está debajo de un 0,1 %.

Ejemplo 2.

Preparación del colorante de la fórmula

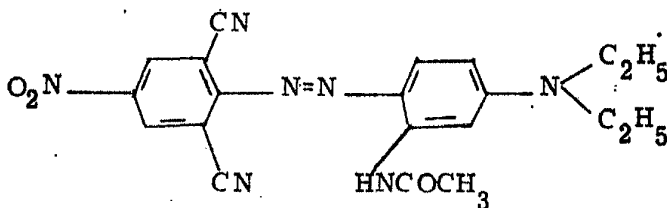


1 Una mezcla de 78,3 g de 3-acetamido-4-(2',6'-  
dibromo -4'-nitrofenilazo)-N,N-dipropilani-  
formamida es agitada durante la noche. Se calienta hasta 40°C, se agre-  
5 gan 17,6 g de cianuro de zinc y 0,65 g de cianuro de cobre y se calienta  
bajo agitación dentro de 30 minutos hasta 100°C. Se mantiene esta tem-  
peratura durante otra media hora, entonces se deja enfriar hasta 75°C  
y se precipita el colorante con 200 ml de metanol. Después del enfria-  
miento hasta la temperatura ambiente, se recoge por succión, se lava  
con 50 ml de metanol, con 125 ml de ácido clorhídrico al 10 % y enton-  
10 ces con 1 litro de agua. El rendimiento en colorante seco asciende a  
57,7 g ; correspondientes a un 92% de la teoría. El contenido de cobre  
es de 0,009 %, el contenido de zinc de 0,014 %.

Ejemplo 3.

Preparación del colorante de la fórmula

15



20

74,2 g de 3-acetamido-4-(2',6'-dibromo-4'-nitro-  
fenilazo)-N,N-dietilani-  
20 lina son agitados previamente durante la noche en  
175 ml de dimetilformamida. Se agregan 17,61 de cianuro de zinc y  
0,65 g de cianuro de cobre monovalente, se calienta dentro de 30 mi-  
nutos hasta 110°C y se mantiene esta temperatura durante 2 horas. Des-  
pués del enfriamiento hasta 80°C, se precipita con 250 ml de metanol .

25

Se deja enfriar hasta la temperatura ambiente, se recoge por succión y se

lava con 125 ml de metanol, con 125 ml de ácido clorhídrico al 10% y con 1 litro de agua. El rendimiento en colorante seco asciende a 53,4 g correspondientes a un 91 % de la teoría. Los contenidos de cobre y de zinc están debajo de 0,1%.

Con un modo operativo análogo o similar pueden prepararse los colorantes citados en la siguiente tabla en buenos rendimientos con contenidos de cobre y de zinc de < 0,1%.

Ejemplo No.	Constitución
4	
5	
6	
7	

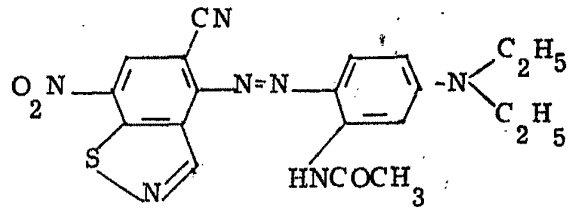
1

Ejemplo No.

Constitución

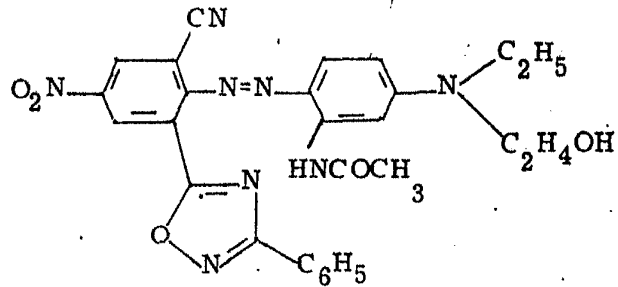
5

8



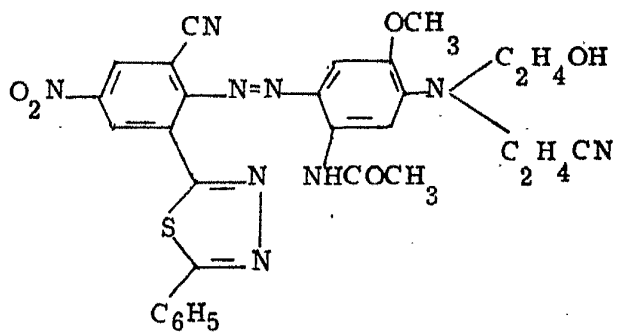
10

9



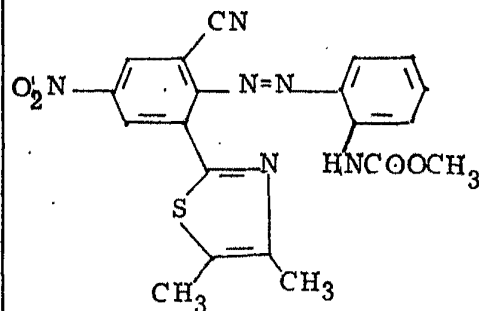
15

10



20

11



25

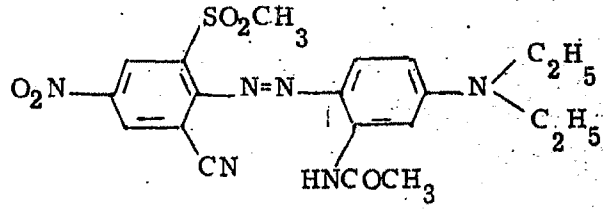
1

Ejemplo No.

Constitución.

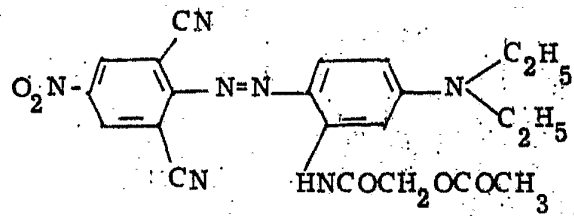
5

12



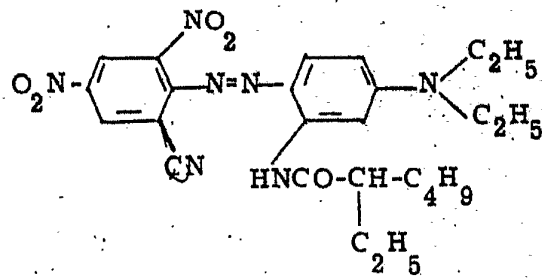
10

13



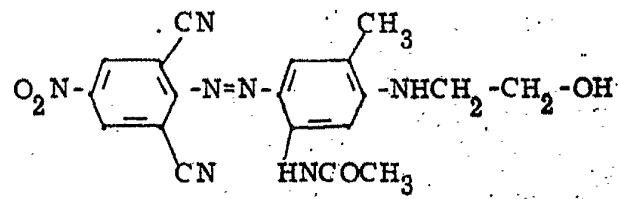
15

14



20

15



25

1

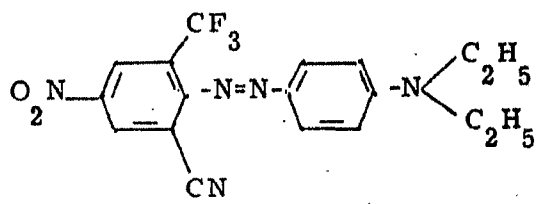
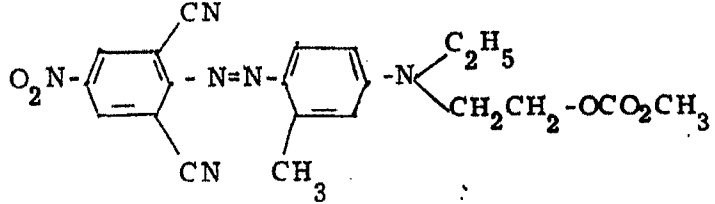
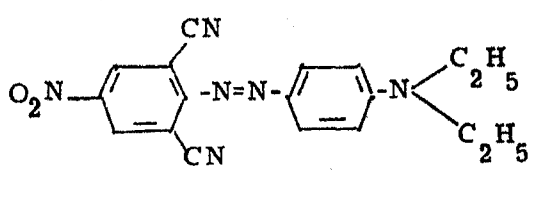
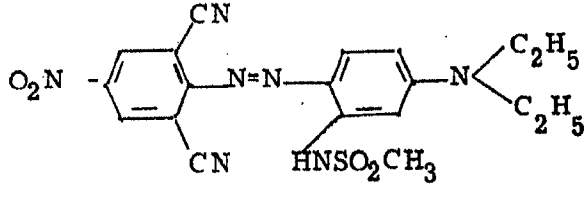
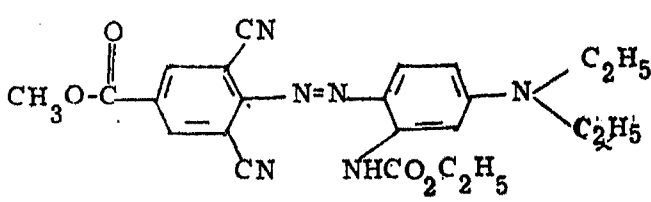
5

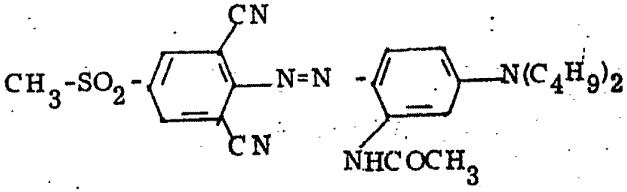
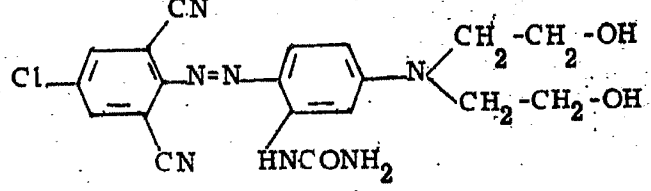
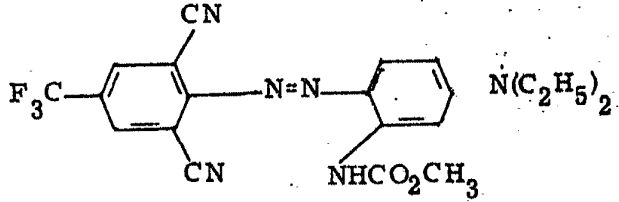
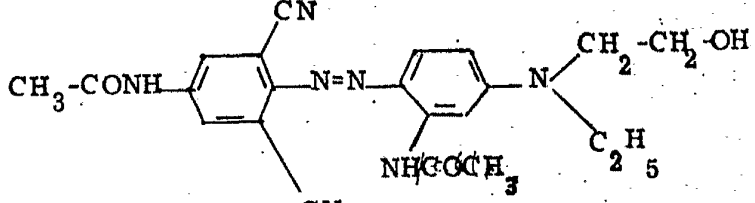
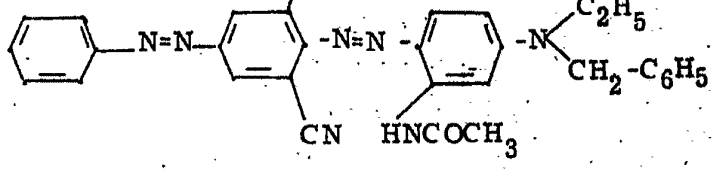
10

15

20

25

Ejemplo No.	Constitución
16	
17	
19	
20	
21	

Ejemplo No.	Constitución
22	
23	
24	
25	
26	

Ejemplo No.	Constitución
27	
28	
29	
30	

1

N O T A

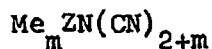
=====

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con el nº P 24 56 495.2 de 29 de noviembre de 1.974; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COLORANTES O-CIAZAZOICOS; caracterizándose por lo siguiente:

15

1.- Procedimiento para preparar colorantes o-cianoazoicos, practicamente exentos de metales, por reacción de los correspondientes colorantes o-halogenoazoicos con cianuros de metales, caracterizado porque se lleva a cabo la reacción con compuestos de zinc de fórmula:

20



o sistemas formadores de estos compuestos, en la cual Me es un metal alcalino y m es uno de los números 0,1 y 2, en presencia de pequeñas cantidades de compuestos de cobre monovalente.

25

2.- Procedimiento según la reivindicación 1,

1 caracterizado porque, como compuesto de zinc, se aplica  
Zn(CN)<sub>2</sub> ó sistemas formadores de Zn(CN)<sub>2</sub>.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1,  
caracterizado porque se aplica un 2,0 al 10 % en moles de  
5 compuesto de cobre monovalente, calculado sobre halógeno a in-  
tercambiar.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1,  
caracterizado porque se aplica de 0,90 a 0,98 equivalentes  
de Me<sub>m</sub>Zn(CN)<sub>2+m</sub> y de 0,10 a 0,02 equivalentes de CuCN, cal-  
10 culados sobre halógeno a intercambiar.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1,  
caracterizado porque se lleva a cabo la reacción en disol-  
ventes apróticos polares.

6.- Procedimiento según la reivindicación 5,  
15 caracterizado porque, como disolventes apróticos polares, se  
aplican N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N-metil-  
pirrolidina, tetrametilúrea, sulfóxido de dimetilo, tetra-  
metilensulfona, fosfato de trietilo o triamida de ácido he-  
xametilfosfórico.

7.- Procedimiento según la reivindicación 1,  
20 caracterizado porque se lleva a cabo la reacción en alcoho-  
les de éteres como disolventes.

8.- Procedimiento según la reivindicación 7,  
caracterizado porque se aplica, como disolventes orgánicos,  
25 éter monometílico de glicol, éter monoetílico de glicol, éter  
monometílico de dietilenglicol, éter monoetílico de dietilen-

1 glicol.

5 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se lleva a cabo la reacción a temperaturas entre 20 y 220°C, preferiblemente a temperaturas entre 20 y 150°C.

10.- Procedimiento para preparar colorantes o-cianoazoicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10 Esta Memoria consta de 24 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 28 NOV 1975  
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

L. GÓMEZ ACEBO Y MOJER  
D. N.º Firmado: L. Gómez Fernández

