

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19 ES	11	NUMERO	A1
	21	444722	
	22	FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
1125/75	30 Enero 1975	Suiza

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C09B // D06P	

54 TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES AZOICOS CATIONICOS"

- 1 FEB. 1977

71 SOLICITANTE (S)	CONCEDIDA
CIBA-GEIGY AG	
DOMICILIO DEL SOLICITANTE	
BASILEA (Suiza)	

72 INVENTOR (ES)

Dr. Peter Moser

73 TITULAR (ES)

CIBA-GEIGY AG

74 REPRESENTANTE

D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial

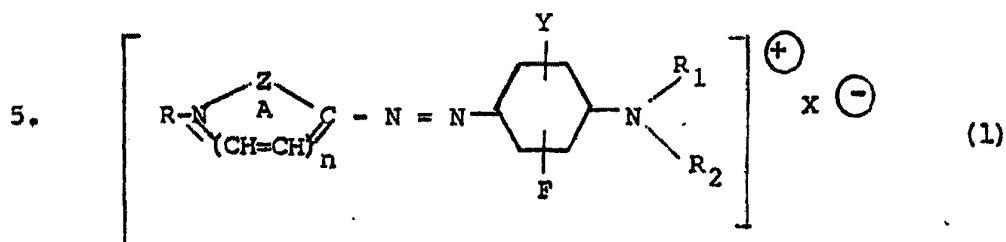
P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

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

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a colorantes azoicos ca-
tiónicos de la fórmula



en la que

10. R significa un radical alquílico de peso molecu-
lar bajo, eventualmente substituido,
n significa 0 ó 1,

nizado: pirazolio-, tiazolio-, isotiazolio-, tiadiazolio-, isoxazolio- o triazolio-.

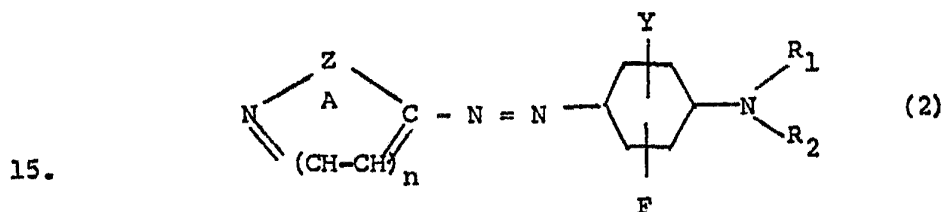
- El anión X^{\ominus} puede derivarse de ácidos inorgánicos fuertes y constituye entonces, por ejemplo, el
5. ión de cloro, de bromo, de yodo, de nitrato, de sulfato (en particular de hidrosulfato) y de fosfato (en particular de dihidrofosfato). Pero también entran en consideración aniones de ácidos orgánicos, entre los cuales se comprenden los iones de sulfonatos y de carbonato de
10. arilo y alquilo, en particular el ión de bencensulfonato y sus derivados substituídos con nitro, con cloro, con bromo, con grupos de alquilo de C_1-C_4 y con grupos de alcoxilo de C_1-C_4 , los iones de sulfonato de alquilo de C_1-C_4 , los aniones de ácidos carboxílicos alifáticos con
15. 1 a 4 átomos de C y los benzoatos, en los cuales el anillo bencénico puede llevar los mismos substituyentes que en el caso del ión de bencensulfonato. Tienen importancia especial los aniones de los semiésteres de ácido alquilsulfúrico de peso molecular bajo, o sea provistos de 1 a
20. 4 átomos de C. Los colorantes pueden hallarse además en forma de sales dobles con haluros de metal pesado, especialmente con haluros de zinc y de cadmio.

- Ejemplos de tales aniones son: el ión de
25. bencensulfonato, el de p-toluensulfonato, el de p-metoxibencensulfonato, el de metansulfonato, el de etansulfonato, el de formiato, el de acetato, el de cloroacetato, el de propionato, el de lactato, el de tartrato, el de benzoato,

el de metilbenzoato, el de metilsulfato, el de etilsulfato, el de $ZnCl_3$ y el de $CdCl_3$.

5. Los nuevos colorantes se preparan en general por copulación de un componente diazoico heterocíclico, nitrogenado, con una fluoroanilina y cuaternización o respectivamente alquilación del colorante azoico resultante.

10. El invento atañe pues a un procedimiento para la preparación de los colorantes de la fórmula (1), el cual se caracteriza por hacerse reaccionar un colorante azoico de la fórmula



en la que

Z, n, Y, R₁ y R₂

tienen el mismo significado que en la fórmula (1),

20. con un agente de alquilación que ceda el radical R.

En calidad de agentes de alquilación con los que se hacen reaccionar los compuestos azoicos de la fórmula (2) para formar sales cicloamónicas de la fórmula (1) entran en cuenta, por ejemplo, los compuestos de la

25. fórmula

R - X

- siguientes: ésteres alquílicos o aralquílicos de peso molecular bajo, eventualmente substituídos, de un haluro de hidrógeno (por ejemplo, los ésteres metílicos, etílicos, n-propílicos, n-butílicos, beta-cianoetílicos, beta-carbamoíletílicos o bencílicos del cloruro de hidrógeno, del bromuro de hidrógeno o del yoduro de hidrógeno; sulfatos dialquílicos de peso molecular bajo (como el sulfato de dimetilo o el de dietilo); ésteres alquílicos de C_1-C_4 de un ácido sulfónico orgánico (como el éster metílico, beta-cloroetílico, etílico, propílico y butílico del ácido bencensulfónico, del ácido o- o p-toluensulfónico, del ácido 4-clorobencensulfónico o del ácido 4-nitrobencensulfónico); y los ésteres alquílicos de ácido bromoacético o cloroacético con 1 a 4 átomos de C en el radical alquílico.
- 5.
- 10.
- 15.

- Otros agentes de alquilación son los alquenos y los compuestos de epóxido. Estos pueden concebirse como productos preliminares de ésteres alcanólicos del tipo R-X. Se hacen reaccionar en presencia de ácidos (como HCl, HBr, ácido fórmico o ácido acético glacial) con los compuestos de nitrógeno que se han de cuaternizar. Ejemplos de tales agentes de alquilación son los reactivos reseñados en la primera columna de la tabla que sigue, cada uno de los cuales introduce en el compuesto de nitrógeno el radical R indicado en la segunda columna:
- 20.
- 25.

	R
5. $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CN}$	$-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CN}$
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOCH}_3$	$-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOCH}_3$
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOC}_2\text{H}_5$	$-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOC}_2\text{H}_5$
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$	$-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$
10. $\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3$	$\begin{array}{c} + \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$

La alquilación se efectúa convenientemente por calentamiento en un disolvente orgánico indiferente; por ejemplo, en hidrocarburos (como el benceno, el tolueno o el xileno), en hidrocarburos halogenados (como el tetracloruro de carbono, el tetracloroetano, el clorobenceno o el o-diclorobenceno) o en hidrocarburos nitrados (como el nitrometano, el nitrobenceno o la nitronaftalina). También los anhídridos de ácido, las amidas de ácido o los nitrilos (como el anhídrido acético, la dimetilformamida o el acetonitrilo) o aún el sulfóxido de dimetilo pueden hallar empleo como disolventes en la alquilación. En lugar de un disolvente puede emplearse también un gran exceso del agente de alquilación. En la mayoría de los casos, especialmente en presencia de disolventes orgánicos, resulta necesario calentar por

fuera la mezcla reaccional para poner en marcha la reacción. En algunos casos la alquilación puede efectuarse también en medio acuoso o con empleo de un alcohol, eventualmente en presencia de pequeñas cantidades de yoduro potásico.

5.

Los compuestos de la fórmula (2) pueden obtenerse de la manera ordinaria por diazoación de una amina heterocíclica y copulación con una fluoroanilina.

10.

Ejemplos de componentes de copulación apropiados son:

10.

- la 3-fluoroanilina,
- la 2-fluoro-N,N-dimetilanilina,
- la 2-fluoro-N-etilanilina,
- la 3-fluoro-N,N-dimetilanilina y
- la 3-fluoro-6-metil-N,N-dimetilanilina.

15.

En calidad de aminas heterocíclicas entran en cuenta, por ejemplo, los compuestos siguientes:

20.

- 2-amino-tiazol,
- 2-amino-4- o -5-metil-tiazol,
- 2-amino-4-n-butyl-tiazol,
- 2-amino-4-trifluorometil-tiazol,
- 2-amino-4-clorometil-tiazol,
- 2-amino-4- o -5-fenil-tiazol,
- 2-amino-4-(3'-nitro)-fenil-tiazol,
- 2-amino-4-(4'-nitro)-fenil-tiazol,
- 2-amino-4-(4'-metoxi)-fenil-tiazol,
- 2-amino-4-(4'-bromo- o -cloro)-fenil-tiazol,

25.

- 2-amino-4- o -5-metoxi-tiazol,
- 2-amino-4-hidroximetil-tiazol,
- 2-amino-4-, o -5-acetil-tiazol,
- 2-amino-4-acetilamino-tiazol,
- 5. 2-amino-4-dimetilaminometil-tiazol,
- 2-amino-4- o -5-etoxicarbonil-tiazol,
- 2-amino-4- o -5-ciano-tiazol,
- 2-amino-5-nitro-tiazol,
- 2-amino-5-metilsulfonil-tiazol,
- 10. 2-amino-5-metilmercapto-tiazol,
- 2-amino-5-fenoxicarbonil-tiazol,
- 2-amino-5-bromo- o -cloro-tiazol,
- 2-amino-5-rodano-tiazol,
- 2-amino-4,5-dimetil-tiazol,
- 15. 2-amino-4-bromo-5-fenil-tiazol,
- 3-amino-isotiazol,
- 3-amino-5-nitro-isotiazol,
- 3-amino-4,5-dimetil-isotiazol,
- 3-amino-5-fenil-isotiazol,
- 20. 5-amino-3-metil-isotiazol,
- 5-amino-3,4-dimetil-isotiazol,
- 5-amino-3-fenil-isotiazol,
- 5-amino-3-metil-4-ciano-isotiazol,
- 5-amino-3-fenil-4-metil-isotiazol,
- 25. 5-amino-3-metil-4-carbometoxi-isotiazol,
- 5-amino-4-metil-isotiazol,
- 5-amino-isoxazol,

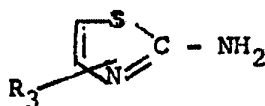
- 5-amino-3,4-dimetil-isoxazol,
3-amino-isoxazol,
2-amino-1,3,4-tiadiazol,
2-amino-5-metil-1,3,4-tiadiazol,
5. 2-amino-5-fenil-1,3,4-tiadiazol,
2-amino-5-metoxi-1,3,4-tiadiazol,
2-amino-5-metilmercapto-1,3,4-tiadiazol,
2-amino-5-(etoxicarbonilmetiltio)-1,3,4-tiadiazol,
2-amino-5-metilsulfonil-1,3,4-tiadiazol,
10. 5-amino-1,2,4-tiadiazol,
5-amino-3-metil-1,2,4-tiadiazol,
5-amino-3-fenil-1,2,4-tiadiazol,
5-amino-3-cloro-1,2,4-tiadiazol,
5-amino-3-metoxi- o -etoxi-1,2,4-tiadiazol,
15. 5-amino-3-benciloxi-1,2,4-tiadiazol,
5-amino-3-metilmercapto-1,2,4-tiadiazol,
3-amino-1,2,4-triazol,
3-amino-5-metil- o -etil-1,2,4-triazol,
3-amino-5-ciclohexil-1,2,4-triazol,
20. 3-amino-5-fenil-1,2,4-triazol,
3-amino-5-(3'-metilfenil)-1,2,4-triazol,
3-amino-5-(4'-nitrofenil)-1,2,4-triazol,
3-amino-5-bencil-1,2,4-triazol,
1-metil-3-amino-1,2,4-triazol,
25. 1-bencil-3-amino-1,2,4-triazol,
1-fenil-3-amino-1,2,4-triazol,

- 1-bencil-5-metil-3-amino-1,2,4-triazol,
1,5-dibencil-3-amino-1,2,4-triazol,
1-etil-5-fenil-3-amino-1,2,4-triazol,
4-fenil-5-amino-pirazol,
5. 4-metil-5-amino-pirazol,
4-ciano-5-amino-pirazol,
4-nitro-5-amino-pirazol,
1-fenil-5-amino-pirazol,
3-amino-pirazol,
10. 1-fenil-3-amino-pirazol,
3-amino-4-ciano-pirazol,
3-amino-4-nitro-pirazol,
3-amino-4-etil-pirazol,
3-amino-4-etoxicarbonil-pirazol,
15. 3-amino-2-fenil-4-metoxicarbonil-pirazol,
1,4-difenil-5-amino-pirazol,
1,4-dimetil-5-amino-pirazol,
1-etil-4-metil-5-amino-pirazol,
1-n-butil-4-metil-5-amino-pirazol,
20. 1-(3'-metilfenil)-3-metil-5-amino-pirazol,
1-(4'-metilfenil)-3-metil-5-amino-pirazol,
1-(3'-clorofenil)-3-metil-5-amino-pirazol,
1-(3'-metoxifenil)-3-metil-5-amino-pirazol,
1-(3'-metilsulfonilfenil)-3-metil-5-amino-pirazol,
25. 1-(4'-nitrofenil)-3-metil-5-amino-pirazol y
4,5-diciano-2-aminoimidazol.

Entre dichos componentes diazoicos merecen destacarse especialmente los grupos preferidos siguientes:

- los tiazoles de la fórmula

5.

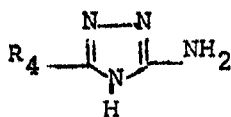


en la que

R_3 es hidrógeno, alquilo de C_1-C_4 , fenilo, cloro, bromo, alcoxycarbonilo de C_1-C_4 o alcanofilo de C_1-C_4 ;

10.

- los triazoles que en una de sus formas tautómeras posibles corresponden a la fórmula



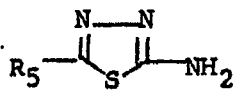
15:

en la que

R_4 es hidrógeno o un grupo de alquilo de C_1-C_4 , un grupo de bencilo o un grupo de fenilo;

- los tiadiazoles de la fórmula

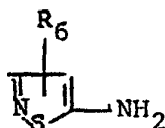
20.



en la que

R_5 es hidrógeno, alquilo de C_1-C_4 o fenilo;

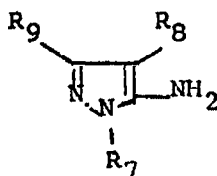
- los isotiazoles de la fórmula



en la que

5. R₆ es alquilo de C₁-C₄ o fenilo;

- los pirazoles de la fórmula



10.

en la que

15. R₇ es hidrógeno, alquilo de C₁-C₄, bencilo, fenilo o fenilo sustituido con cloro, con bromo, con alquilo de C₁-C₄ o con alcoxilo de C₁-C₄ y R₈ y R₉ significan cada uno hidrógeno o un radical de alquilo de C₁-C₄.

Tienen importancia especial los tiazoles de la fórmula anterior, sobre todo el 2-aminotiazol.

20.

Los colorantes catiónicos de la fórmula (1) aparecen en forma de sales de los ácidos de los ésteres alcanólicos o aralcanólicos R-X empleados para su preparación, o sea como sales de ácidos inorgánicos u orgánicos.

Se trata pues en primer término de haluros (como los

25.

cloruros, bromuros o yoduros), sulfatos de alquilo (como

metosulfatos y etosulfatos), sulfonatos de benceno o sulfonatos de p-tolueno. Si se quiere pueden prepararse también, por reacción doble en un disolvente polar apropiado, sales de otros ácidos; por ejemplo, oxalatos por adición de ácido oxálico. Asimismo es posible preparar sales dobles; por ejemplo, con los haluros del colorante y los respectivos haluros de zinc.

La precipitación de las sales colorantes formadas se completa convenientemente por adición de cloruro sódico y/o cloruro de zinc en solución ácido-acuosa y luego se las aísla por filtración.

Los colorantes obtenidos según este invento son aptos para teñir y estampar materiales de poliacrilonitrilo o de cianuro de polivinilideno, así como de otras fibras sintéticas de modificación ácida, como poliamida de modificación ácida o poliéster de modificación ácida.

Por poliacrilonitrilo se entienden sobre todo polímeros que contienen más del 85 % (por ejemplo, de 85 a 100 %) de acrilonitrilo; secundariamente contienen de 0 a 15 % de acetato de vinilo, vinilpiridina, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, ácido acrílico, éster de ácido acrílico, ácido metacrílico, éster de ácido metacrílico, etc.

Sobre estas fibras, que también pueden teñirse mezcladas entre sí, se obtienen con los nuevos colorantes tinciones intensas e iguales de solidez a la luz inespera-

damente buena y buenas propiedades generales de solidez, en particular buena solidez al lavado, al sudor, a la sublimación, al arrugamiento, al decatizado, al planchado, al frote, a la carbonización, al agua, al agua de cloro, al agua de mar, a la limpieza en seco, a la sobretinción y a los disolventes. Sorprendentemente las propiedades de solidez son mejores que en los colorantes respectivos que en lugar de flúor contienen cloro, bromo o hidrógeno. Los nuevos colorantes conformes a este invento tienen también, entre otras cualidades, buena estabilidad y buena afinidad, por ejemplo en soluciones acuosas de índice diferente de pH.

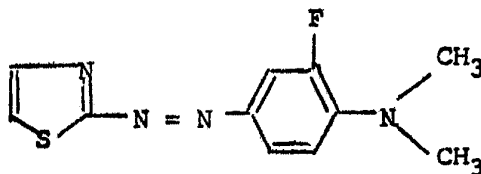
Cabe destacar también la buena capacidad de migración de los nuevos colorantes. Esta les permite, aún en condiciones de tinción críticas (por ejemplo, con calentamiento rápido del baño tintóreo y sin que se incluyan retardadores), conseguir tinturas iguales. Además, los nuevos colorantes son aptos prácticamente para todas las fibras acrílicas existentes en el mercado y dan tinturas iguales tanto sobre los tipos de substantividad rápida como sobre los de substantividad lenta. Como ejemplos de fibras acrílicas apropiadas cabe citar los productos comerciales expendidos con las marcas siguientes: Acrilan, Creslan, Crylor, Courtelle, Dynel, Dolan, Euroacryl, Exlan, Orlon, Velicren, Vonnell, Verel, Wolcrylon y Zefran.

Los nuevos colorantes se prestan asimismo bien para las tinciones de tricromía, porque se pueden combinar bien con colorantes básicos ya conocidos.

5. En los ejemplos que siguen, las partes significan partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas están expresadas en grados centígrados. La relación entre partes en peso y volúmenes es la misma que entre el gramo y el centímetro cúbico.

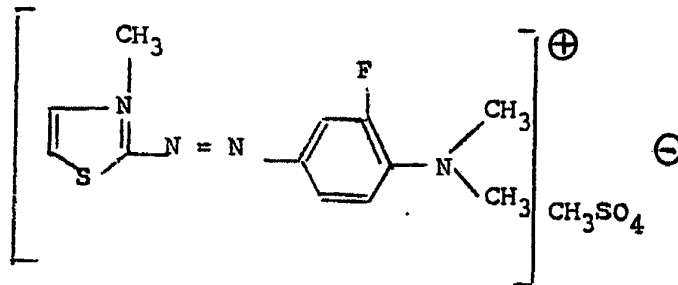
Ejemplo 1

10. A 90°, se disuelven en 75 volúmenes de clorobenceno 5,0 partes del colorante de la fórmula



15. que se obtiene por los métodos usuales mediante diazotización de 2-aminotiazol y copulación de la sal de diazonio que así se origina con 2-fluoro-N,N-dimetilanilina. Luego se instilan 3 volúmenes de sulfato de dimetilo y se mantiene la preparación reaccional a 90-100° durante 2 horas.
20. Se deja enfriar y se separa por succión el colorante precipitado, de la fórmula
-

5.

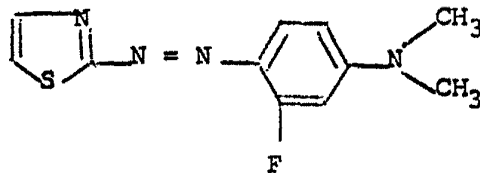


Esta sal colorante tiñe el poliacrilonitrilo en matiz azul real en baño tintóreo débilmente ácido. Las tinturas son completamente iguales y muy sólidas a la luz.

Ejemplo 2

10.

A 90°, se disuelven en 75 volúmenes de clorobenceno 5,0 partes del colorante de la fórmula

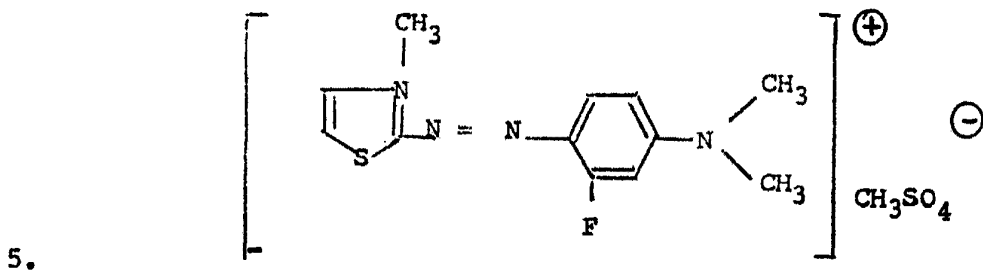


15.

obtenible por los métodos corrientes mediante diazoción de 2-aminotiazol y copulación de la sal de diazonio que así se origina con 3-fluoro-N,N-dimetilanilina. Luego se instilan 3 volúmenes de sulfato de dimetilo y se mantiene la preparación a 90-100° durante 2 horas. Se deja enfriar

20.

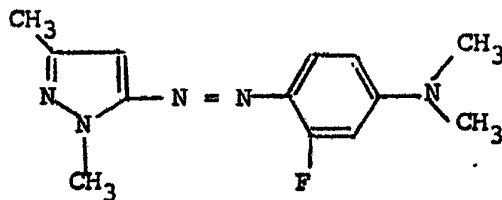
y se separa por succión el colorante precipitado, de la fórmula



Esta sal colorante tiñe el poliacrilonitrilo en matiz violado en baño tintóreo débilmente ácido. Las tinturas son absolutamente iguales y muy sólidas a la luz. Comparadas con las tinturas del colorante respectivo a base de 2-aminotiazol y m-cloro-N,N-dimetilanilina, las tinturas con el colorante según esta solicitud muestran una solidez a la luz mejor en 1 a 2 notas.

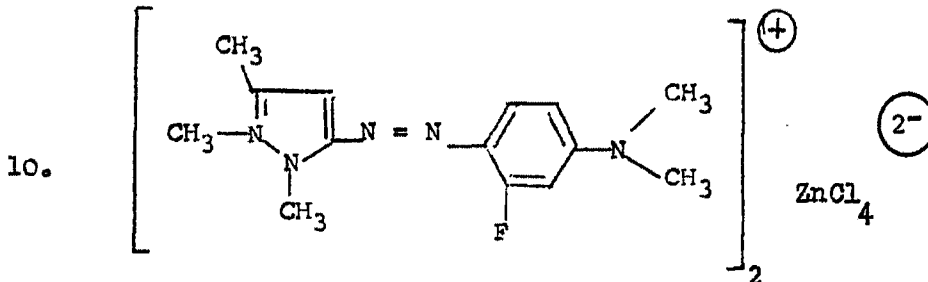
Ejemplo 3

15. A 90-100°, se disuelven en 40 volúmenes de dimetilformamida 2,5 partes del colorante de la fórmula



20. obtenible por los métodos usuales mediante diazoación de 1,3-dimetil-5-aminopirazol y copulación de la sal de diazonio que así se origina con 3-fluoro-N,N-dimetilanilina. Luego se instilan 2 volúmenes de sulfato de dimetilo y se

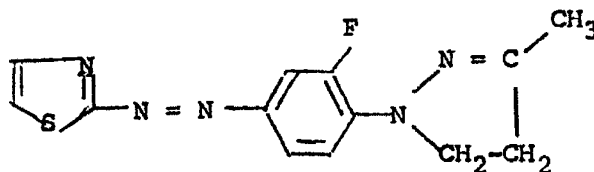
mantiene la preparación a 90-100° durante 2 horas. A continuación se excluye la dimetilformamida por destilación bajo presión reducida y se recoge en 100 volúmenes de agua el residuo de colorante. De la solución acuosa de colorante, clarificada por filtración, se precipita por medio de cloruro sódico y cloruro de zinc el colorante de la fórmula



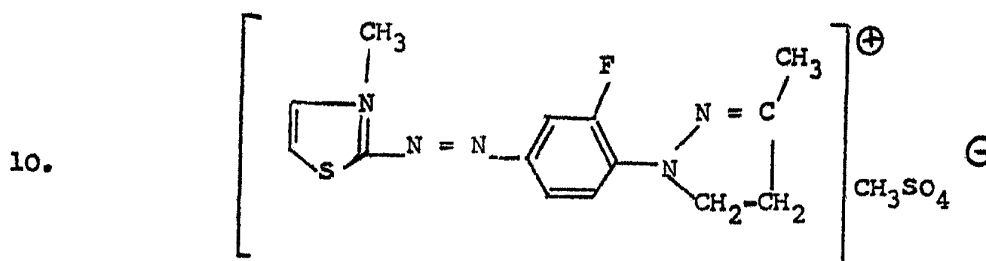
15. Esta sal colorante, en baño tintóreo débilmente ácido, tiñe el poliacrilonitrilo con un tono anaranjado. Las tinturas son completamente iguales y sólidas a la luz.

Ejemplo 4

20. A 70-80°, se disuelven en 100 volúmenes de clorobenceno 5,8 partes del colorante de la fórmula



asequible por los métodos usuales mediante diazoación de 2-aminotiazol y copulación de la sal de diazonio que así se origina con 1-(2-fluorofenil)-3-metil-4,5-dihidropirazol. Luego se instilan 2 volúmenes de sulfato de dimetilo y se mantiene la preparación a 70-80° durante una hora. Se deja enfriar y se separa por succión el colorante precipitado, de la fórmula



5 partes del colorante seco obtenido se elaboran junto con 10 partes de tiodiglicol, 25 partes de ácido acético al 40 %, 225 partes de derivado de harina de pepitas de algarroba (solución al 12 %) y 235 partes de agua hirviente, formando una pasta de estampar. Con esta pasta se stampa un tejido de poliacrilonitrilo y se acaba el estampado de la manera corriente en la práctica.

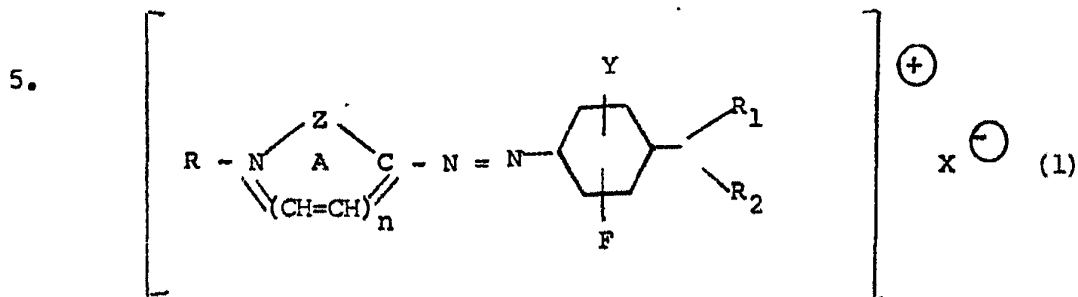
Se obtiene un estampado azul puro de buenas propiedades de solidez.

= . =

N O T A

Se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 1125/75 del 30.1.75

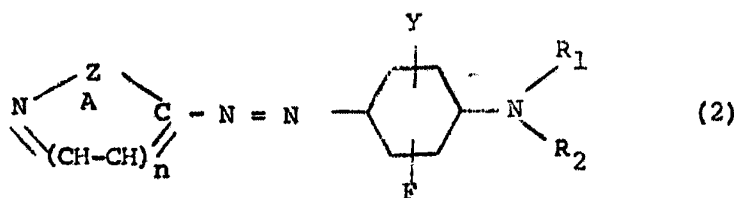
1. Procedimiento para la preparacion de colorantes azoicos catiónicos, de la fórmula general



en la que

- R significa un radical alquílico de peso molecular bajo, eventualmente substituido,
10. \underline{n} significa 0 ó 1,
- Z significa un radical divalente que completa el anillo A constituyendo un anillo acínico o azólico, el cual puede contener un anillo bencénico anillado,
15. Y significa hidrógeno o un radical alquílico de peso molecular bajo,
- X^{\ominus} significa un anión y
- R_1 y R_2 , independientemente uno de otro, significan cada uno hidrógeno o un radical alquílico de peso molecular bajo, eventualmente substituido,
20. aunque R_1 y R_2 junto con el átomo de nitrógeno y eventualmente con inclusión de otro átomo más de nitrógeno o de un átomo de oxígeno pueden formar un anillo,
25. caracterizado por hacerse reaccionar un colorante azoico de la fórmula

444722



5. en la que

Z, n, Y, R₁ y R₂

tienen el mismo significado que en la fórmula (1),

con un agente de alquilación donador del radical R.

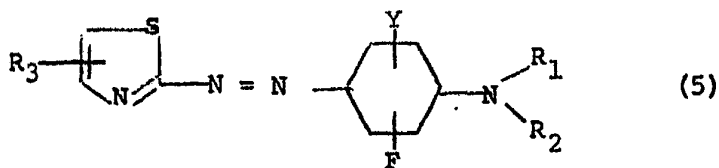
10.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en su realización por partirse preferentemente de un colorante de la fórmula (2) en el que el anillo A es un radical de pirazolio, de tiazolio, de isotiazolio, de tiadiazolio, de isoxazolio o de triazolio.

15.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado en una de las formas preferentes de realización, por hacerse reaccionar un colorante de la fórmula

20.



en la que

R₃ es hidrógeno, alquilo de C₁-C₄, fenilo, cloro, bromo, alcóxicarbonilo de C₁-C₄ o alcanóilo de C₁-C₄,

25.

mientras que

Y, R₁ y R₂ tienen el mismo significado que en la reivindicación 1,

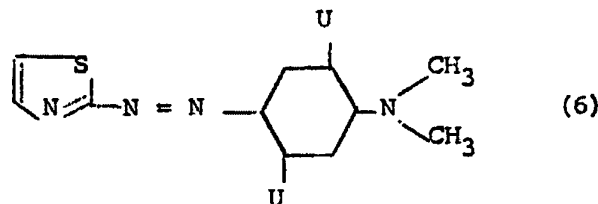
con un agente de alquilación que ceda un radical de alquilo de C₁-C₄ o un radical de bencilo.

5.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por partirse selectivamente de un colorante de la fórmula (5) en el que Y significa hidrógeno o metilo, R₃ significa hidrógeno y R₁ y R₂ significan metilo.

10.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 3 y 4, caracterizado en una forma también preferente de su realización por hacerse reaccionar un colorante de la fórmula



15.

en la que una

U significa hidrógeno y la otra significa flúor, con un agente de alquilación de la fórmula

20.



en la que

R' significa un radical de alquilo de C₁-C₄ o de bencilo y

X significa cloro, bromo o el radical de un

semiester de ácido alquilsulfúrico de C₁-C₄.

6. Procedimiento para la preparación de colorantes azoicos catiónicos.

5. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 23 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 29 de Enero de 1976
p.a.

JAIME IBERN

p. p.

Firmado: JOSE L. MORA