

ES 445579 PAT



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

(10) NUMERO DE PATENTE (11) NUMERO	(12) FECHA	(13) PAIS
48202/74	7 de noviembre de 1974	INGLATERRA

(14) FECHA DE PUBLICIDAD	(15) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(16) PATENTE DE LA D.G.I. EN DIVISIONARIA
	C09B/1006P	442.415

(17) TITULO DE LA INVENCIÓN
PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COLORANTES AZOICOS LIBRES DE GRUPOS ACIDO SULFONICO Y ACIDO CARBOXILICO.

(18) SOLICITANTE (S)
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W.1. Inglaterra.

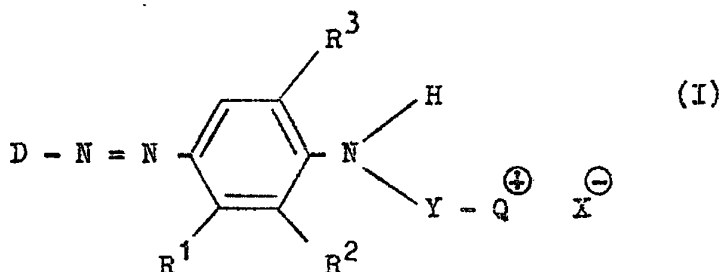
(19) INVENTORES

(20) TITULAR (ES)

(21) REPRESENTANTE

Esta invención se refiere a un procedimiento para preparar colorantes azoicos solubles en agua útiles para la coloración de materiales poliméricos sintéticos en forma de fibras, películas, hebras, cintas y materiales textiles en general, en particular útiles para la coloración de polímeros y copolímeros de acrilonitrilo y dicianoetileno y también para poliésteres y poliamidas modificados con ácido.

De acuerdo con la presente invención se proveen colorantes azoicos solubles en agua libres de grupos ácido sulfónico y ácido carboxílico que tienen la fórmula:



donde D es el residuo de una amina D-NH₂ aromática carbocíclica, donde D contiene como sustituyente por lo menos un grupo seleccionado entre nitro, ciano, -SO₂NR⁷R⁸ y -SO₂R⁹ donde R⁷ y R⁸ son hidrógeno, un alquilo opcionalmente sustituido, arilo, o aralquilo, y R⁹ es alquilo o aralquilo opcionalmente sustituido con la condición de que cuando D contiene un sustituyente nitro no contiene más de un sustituyente de cloro, R¹ es hidrógeno, alquilo inferior o alcoxilo inferior, R² es hidrógeno, o alternativamente R¹ y R² tomados conjuntamente con los dos átomos de carbono del anillo de benceno al cual están adheridos forman un anillo fusionado al anillo de benceno, anillo que puede contener heteroátomos, R³ es un átomo de halógeno, Y es un radical alquilenos, Q⁺ es un grupo de ciclamonio, o amonio cuaternario alifático y X⁻ es un anión.

El radical carbocíclico aromático representado por D puede ser cualquier radical por ejemplo de la serie del benceno o naftaleno siempre que contenga por lo menos uno de los grupos nitro, ciano, $-\text{SO}_2\text{NR}^7\text{R}^8$ ó $-\text{SO}_2\text{R}^9$, con la condición de que cuando D contiene un grupo nitro no contiene más de un sustituyente de cloro, puede contener más de uno de los cuatro grupos arriba identificados que pueden ser iguales o diferentes. El radical carbocíclico aromático pueda llevar otros sustituyentes tales como alquilo, cicloalquilo, aralquilo, alcoxilo, aralcoxilo, arilo, carbalcoxilo, aciloxilo, arilazo, naftinazo, acilamino, ariloxilo, arilamino, carbamoilo, sulfamilo, alquilmercapto, aralquilmercapto, dialquilamino y derivados sustituidos de los precedentes, trifluorometilo y grupos halógeno.

Entre los ejemplos de R^7 y R^8 en el grupo $-\text{SO}_2\text{NR}^7\text{R}^8$ se incluyen el hidrógeno, metilo, etilo, β -cloretilo, β -cianoetilo, β -hidroxietilo, β -metoxietilo, fenilo y bencilo.

Entre los ejemplos de R^9 en el grupo $-\text{SO}_2\text{R}^9$ se incluyen metilo, etilo y bencilo. Otros sustituyentes que pueden estar presentes en D incluyen Cl, Br, CF_3 , $-\text{CO}-\text{NH}_2$, $-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_3-\text{O}-$, $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-$, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$, $-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_3$, $-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{Cl}$, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$, $-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_3$, $-\text{CO}-\text{O}-\text{ciclohexilo}$, $-\text{NH}-\text{ciclohexilo}$, $-\text{NH}-\text{Ph}$, $-\text{Ph}$, $-\text{O}-\text{Ph}$, $-\text{CH}_2-\text{Ph}$ y $-\text{S}-\text{Ph}$.

Entre los ejemplos de aminas de la fórmula $\text{D}-\text{NH}_2$, de la cual deriva D, se incluyen *o*-, *m*- ó *p*-nitroanilina, 2,4-dinitroanilina, 2,4-dinitro-6-(cloro o bromo)-anilina, 4-metanosulfonilanilina, 4- ó 5-nitro-2-toluidina, 4- ó 5-nitro-2-anisidina, 2,6-di(bromo)-4-nitro-anilina, 2,4,6-trinitroanilina, 2,4-dinitro-6-carbometoxi-anilina, 2-amino-5-ni-

5 trobenzotrifluoruro, 2,4-bis(metanosulfonil)anilina, 2-(cloro- o bromo)-4-nitroanilina, 4- ó 5-nitromecilantranilato, 2,6-di(cloro- o bromo)-anilina-4-sulfonamida, 2,6-di(cloro- o bromo)-4-metilsulfonilanilina, 2,5-di-bromo-4,6-dinitro-
10 anilina, 2-amino-3,5-dinitrobenzotrifluoruro, 3-amino-2-(cloro- o bromo)-4,6-dinitro-(tolueno o anisol), 3-amino-4-(cloro- o bromo)-2,6-dinitro-(tolueno o anisol), 2- ó 4-cianoanilina, 4-nitro-2-cianoanilina, 2,4-dinitro-6-cianoanilina, 2-nitro-4-cianoanilina, 2-cloro-4-cianoanilina, 3-amino-2,4,6-trinitrotolueno, 2-(cloro- o bromo)-4-metilsulfonilanilina, 2-(cloro- o bromo)-4-sulfamilanilina, 2-amino-5-nitro-
15 -fenilmetanosulfona, 2-amino-3,5-dinitrofenilmetilsulfona, 2-amino-3-(cloro- o bromo)-5-nitrofenilmetilsulfona, 2-sulfamil-4-nitroanilina, 2-metilsulfamil-4-nitroanilina, 2-etil-
20 -sulfamil-4-nitroanilina, 2-butilsulfamil-4-nitroanilina, 2-dimetilsulfamil-4-nitroanilina, 2-metilsulfamil-4,6-dinitroanilina, 2-metilsulfamil-4-nitro-6-(cloro- o bromo)-anilina, 2-fenilsulfamil-4-nitroanilina, metil-2-amino-3-(cloro- o bromo)-5-nitrobenzoato, dimetil 2-amino-5-nitrotereftalato, 4-aminobencenosulfonamida, 2-nitro-4-metilanilina, 2-ciano-
25 4-metilanilina, 4-aminobenceno(2,5- ó 3,5-dicloro)bencenosulfon-N,N-dimetilamida, 4-amino-3-clorobencenosulfon-N,N-dimetilamida, 5-cloro-2,4-bis(N,N-dimetilaminosulfonil)anilina, 2-cloro-5-cianoanilina, 2-ciano-5-cloranilina, 2,4-dicianoanilina, 4-aminodifenilsulfona, 2-aminobencenosulfon-N,N-dimetilamida, 2- ó 4-aminobenzonitrilo y 2-aminofenil(metil- o etil-)sulfona.

30 R¹ en la fórmula anterior es hidrógeno, alquilo inferior o alcoxilo inferior. Mediante los términos alquilo inferior y alcoxilo inferior usados en esta memoria se indica

grupos alquilo y alcoxilo que contienen de 1 a 4 átomos de carbono.

Entre los ejemplos de R^1 se incluyen hidrógeno, metilo, etilo, propilo, n-butilo, metoxilo, etoxilo y propoxilo.

R^2 representa hidrógeno o alternativamente R^1 y R^2 tomados conjuntamente con los átomos de carbono del anillo de benceno al cual están adheridos forman un anillo fusionado al anillo de benceno, anillo que puede contener heteroátomos.

Ejemplos de tales anillos fusionados incluyen:



R^3 es un átomo de halógeno, de preferencia cloro o bromo.

Y es un radical alquilenno que puede ser de cadena recta o ramificada y contener de preferencia de 1 a 4 átomos de carbono.

Entre los ejemplos de Y se incluyen $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ y $-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-$

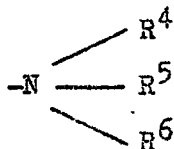
El grupo Q[⊕] es un grupo ciclamonio o un grupo de amonio cuaternario alifático.

Los grupos de ciclamonio son sistemas heterocíclicos que contienen en el anillo heterocíclico un átomo de ni-

trógeno cuaternizado a través del cual el anillo está de pre-
ferencia adherido a Y. Entre los ejemplos de grupos ciclamo-
nio se incluyen N-metil piperidinio y N-metil morfolinio y
en particular piridinio, 2'-metilpiridinio, 3'-metilpiridinio,
5 4'-metilpiridinio, 4'-N,N-dimetilaminopiridinio, quinolinio
e isoquinolinio. Los grupos ciclamonio incluyen también gru-
pos heterocíclicos que contienen heteroátomos adicionales al
átomo de nitrógeno cuaternizado y derivados sustituidos de
los mismos por ejemplo grupos tiazolio, triazolio y pirimidini-
10 nio.

Los grupos de amonio cuaternario alifático son gru-
pos adheridos al grupo de unión Y y comprenden un átomo de
nitrógeno con tres radicales alifáticos adheridos al mismo.
Mediante la expresión alifático se indican grupos completa-
15 mente libres de grupos aromáticos.

Por consiguiente tienen la fórmula:



20

donde R^4 , R^5 y R^6 son radicales alifáticos que no tienen nin-
gún radical aromático adherido a los mismos.

Entre los ejemplos de R^4 , R^5 y R^6 se incluyen meti-
lo, etilo, propilo, β -hidroxi etilo y β -carbonamido etilo.

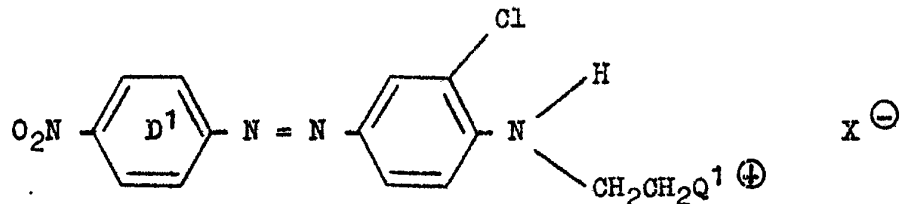
25

Como aniones representados por X^- pueden mencionarse
se por ejemplo los aniones inorgánicos tales como cloruro,
bromuro, ioduro, tetraclorocincato, bisulfato o sulfato o
aniones orgánicos tales como acetato, propionato, metosulfa-
to, metilsulfonato, y *p*-tolilsulfonato. En aquellos casos en
30 los que el anión es polivalente los colorantes solubles en

agua contienen una proporción molar correspondiente de la parte catiónica del colorante.

El reemplazo de un anión por otro anión en el colorante puede llevarse a cabo por metátesis, por reacciones de intercambio bien conocidas en la materia.

Una clase particularmente preferida de colorantes de la presente invención es la de la fórmula:



15

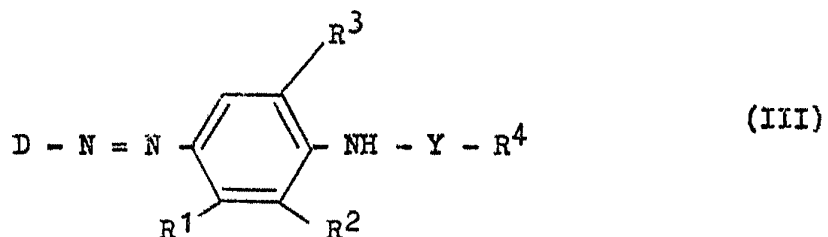
donde Q^+ es un grupo ciclamonio, X es tal como se ha definido antes, y el anillo D^1 puede estar adicionalmente sustituido con cloro, bromo, ciano, nitro, trifluorometilo, alcoxicarbonilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono en el grupo alcoxilo, $-SO_2NR^7R^8$, $-SO_2R^9$, alquilo inferior o alcóxilo inferior que contiene de 1 a 4 átomos de carbono.

20

Se prefiere que Q^+ sea un grupo piridinio o un grupo piridinio sustituido con alquilo en el anillo y particularmente que Q^+ sea un grupo 4'-metilpiridinio.

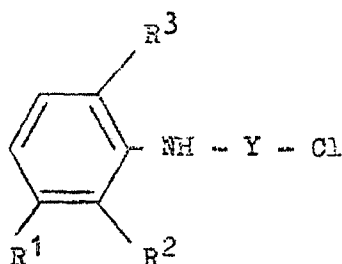
25

La presente invención proporciona un procedimiento para preparar los colorantes de fórmula general I, que comprende hacer reaccionar una base heterocíclica terciaria o alifática con un compuesto de la fórmula III:



donde D, R¹, R², R³ e Y son tal como se han definido prece-
dentemente y R⁴ es un grupo capaz de reaccionar con una base
terciaria para dar un grupo catión. Los compuestos de la fórm
mula III pueden obtenerse por ejemplo copulando una DNH₂ dia-
zotada sobre un compuesto de la fórmula:

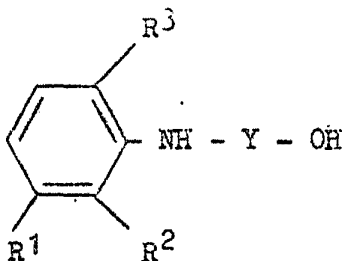
5



10

o copulando sobre un compuesto de la fórmula:

15



seguido por reemplazo del hidroxilo por cloro.

20

Entre los ejemplos de R⁴ se incluyen grupos sulfa-
to y átomos de halógeno tales como cloro o bromo, en particu-
lar cloro.

25

Ejemplos de bases heterocíclicas terciarias o ali-
fáticas que pueden usarse incluyen trimetilamina, trietilami-
na y trietanolamina y aminas cíclicas tales como piridina,
quinolina, isoquinolina, y sus derivados sustituidos tales
como 2-, 3- y 4-metilpiridinas y N-metilpiperidina.

30

El procedimiento de la invención puede llevarse con-
venientemente a cabo calentando el compuesto de la fórmula III
y la amina terciaria conjuntamente en un disolvente que puede

5 ser un exceso de la amina o disolventes tal como agua, haluros de arilo tales como monoclorobenceno y *o*-diclorobenceno, tetrahidrofurano, acetona, N,N-dimetilformamida y dimetilsulfóxido o mezclas de estos. Las temperaturas de reacción adecuadas varían entre 20 a 150°C pero pueden también usarse temperaturas superiores si se desea.

10 El colorante puede aislarse de la mezcla de reacción por ejemplo por filtración si es insoluble o por dilución con un no disolvente apropiado seguido por aislación del colorante precipitado o por dilución con agua, separación de las impurezas solubles en agua y precipitación por salificación, con por ejemplo, cloruro de sodio o como una sal doble, con cloruro de cinc.

15 Los colorantes de la invención son valiosos para la coloración de materiales poliméricos en forma de materiales textiles aplicando los colorantes desde un baño de teñido acuoso. Los colorantes son particularmente valiosos para su aplicación a polímeros y copolímeros de acrilonitrilo y de dicianoetileno y poliésteres, poliamidas y ésteres de celulosa y mezclas que contienen tales materiales. Los materiales poliméricos pueden ser modificados, por ejemplo modificados con ácido.

20 Los colorantes de la invención pueden aplicarse por ejemplo a poliamida, éter de celulosa, o materiales de poli-acrilonitrilo o polidicianoetileno desde baños de teñido ácidos, neutros o levemente alcalinos (por ejemplo pH de 3 a 8) a temperaturas comprendidas entre 40 y 120°C y de preferencia entre 80 y 120°C o por técnicas de estampado usando pastas de estampado espesadas.

30 Con poliacrilonitrilo, especialmente cuando el po-

liacrilonitrilo ha sido modificado de modo que contengan grupos ácidos, se obtienen materiales textiles de amarillo brillante a matices de rojo que se distinguen por su buena firmeza a la luz y a la humedad y por su alta resistencia tintórea.

5

Los colorantes de la presente invención contienen un grupo para-nitro en el grupo D por ejemplo aquellos de las clases particularmente preferidas poseen otras ventajas ya que son no fototrópicos y no sufren de decoloración catalítica en mezcla con colorantes catiónicos azules.

10

Los colorantes son también particularmente valiosos para la coloración de preferencia a partir de baños de teñido neutros, de materiales poliméricos de poliamida y poliéster que son modificados de modo que contengan grupos ácidos.

15

La invención se ilustra pero no se limita mediante los siguientes ejemplos en los cuales todos los porcentajes se dan en peso a menos que se indique lo contrario.

Preparación de clorhidrato de N-(β -cloretil)-o-cloranilina.

20

Se agitaron 171,5 partes de N-(β -hidroxietil)-o-cloranilina con 200 partes de tolueno en un frasco de 1 litro adecuado con un termómetro y un condensador de reflujo a una temperatura de 60-70°C.

25

Se agregaron gota a gota 131 partes de cloruro de tionilo en 45 minutos a la solución agitada, manteniéndose la temperatura a 60-68°C. La reacción fué exotérmica y aproximadamente en la mitad del periodo de adición del cloruro de tionilo, se formó un precipitado, el cual se redisolvió gradualmente al continuar la adición de modo de proporcionar una solución completa al finalizar la adición.

30

Se agitó la solución durante 1/2 hora más a 60-70°C.

durante cuyo tiempo se formó un precipitado blancuzco de clorhidrato de N-(β -cloretil)-o-cloranilina. Se enfrió la suspensión a temperatura ambiente, se separó por filtración el precipitado, se lavó con acetona y se secó a 40°C.

5

Se obtuvieron 174 partes de clorhidrato de N-(β -cloretil)-o-cloranilina, correspondiendo 77 % de la cantidad teórica.

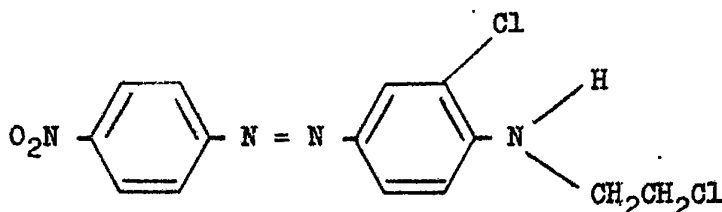
10

Un método alternativo preferido para la cloración comprende calentar 171,5 partes de N- β -hidroxiethyl-o-cloranilina con 153 partes de oxiclورو de fósforo durante 6 horas a 90-95°C. El líquido móvil se sumerge en 2 litros de agua a 40-50°C y la capa inferior de N- β -cloretil-o-cloranilina se separa de la fase acuosa. Se obtienen 154 partes del 100% del material que corresponden al 81 % de la cantidad teórica.

15

Preparación de

20



25

Se agitan 5,4 partes de 4-nitroanilina en 40 partes de agua y 10 partes de ácido clorhídrico concentrado a una temperatura de 80°C y la solución se filtra en caliente. El filtrado se agita y se enfría a 0-5°C, para dar una suspensión fina. La suspensión agitada se diazota por la adición, gota a gota, de 8 partes de solución de nitrito sódico 5N, en 20 minutos, manteniéndose la temperatura en 0-5°C por enfriamiento externo. La solución resultante se agita durante 20 minutos más a 0-5°C, en presencia de ácido nitroso y el exceso de éste último se separa entonces por adición de ácido sul

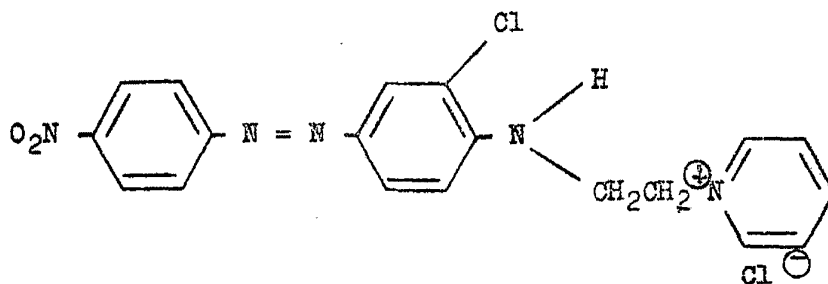
30

fámico.

La anterior solución diazo se añade a una solución agitada de 7,6 partes de N-2-clorostil-o-cloroanilina disuelta en 200 partes de ácido acético, 100 partes de agua y 15 partes de ácido clorhídrico concentrado. La mezcla resultante se agita durante 4 horas a 0-5°C y luego durante 18 horas a 20-25°C. El producto precipitado se filtra, se lava copiosamente con agua fría y se seca a 40°C.

EJEMPLO 1

Preparación de:



Se agitan 17 partes del producto de la diazotación y copulación antes descritas, con 80 partes de piridina y la mezcla se refluje a ebullición durante 3 horas. La mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente y el colorante precipitado se filtra, se lava con un poco de acetona y se seca a 40°C. El producto colorea el poliacrilonitrilo en amarillo rojizo profundo a partir de un baño acuoso, teniendo la coloración excelentes propiedades de solidez.

Otros ejemplos de colorantes preparados por el procedimiento de la invención se ofrecen en la siguiente tabla, en donde la primera columna muestra el componente diazo, la segunda columna muestra el componente de copulación, la tercera columna muestra el agente alquilante usado para la alquila-

ción del producto de la reacción de copulación y la cuarta columna muestra la tonalidad sobre poliacrilonitrilo.

Ejemplo	Componente diazo	Componente de copulación	Agente alquilante	Tonalidad
2	2-cloro-4-nitroanilina	N-β-cloroetil-p-cloroanilina	Piridina	Naranja
3	2,4-dinitroanilina	"	"	"
4	6-bromo-2,4-dinitroanilina	"	"	Rojo
5	4-cianoanilina	"	"	Amarillo
6	2,4-dicianoanilina	"	"	Naranja
7	4-nitroanilina	"	α-picolina	Amarillo rojizo
8	"	"	trimetilamina	"
9	4-cloro-2-nitroanilina	"	piridina	Naranja
10	2-nitroanilina	"	"	Amarillo
11	2-nitro-4-cianoanilina	"	"	Naranja
12	4-nitro-2-cianoanilina	"	"	Naranja
13	3-nitroanilina	"	"	Amarillo medio
14	2-cianoanilina	"	"	"
15	4-nitro-3-metoxycarbonilanilina	"	"	Amarillo rojizo
16	4-etilsulfonilanilina	"	"	Amarillo medio
17	4-dimetilaminosulfonilanilina	"	"	"
18	4-nitro-2-metililanilina	"	"	"

Ejemplo	Componente diazo	Componente de copulación	Agente alquilante	Tonalidad
19	4-nitro-2-metoxianilina	N- β -cloroetil-o-clog anilina	Piridina	Amarillo medio
20	4-nitroanilina	"	β -picolina	Amarillo rojizo
21	"	N- β -cloroetil-o-bro moanilina	piridina	"
22	"	N- β -cloroetil-o-clo- roanilina	etildimetil amina	"
23	2-cloro-4-ciano- anilina	"	piridina	Amarillo
24	2-cloro-4-nitro- anilina	"	trimetil- amina	Naranja
25	4-cianoanilina	"	"	Amarillo
26	4-nitroanilina	"	quinolina	Marron rojizo
27	"	"	N-metiltri azol	"
28	4-metilsulfonil- anilina	"	trimetilami na	Amari- llo
29	4-nitroanilina	"	γ -picolina	"
30	2-cloro-4,6-di- nitroanilina	"	"	Rojo
31	2,4,6-trinitro- anilina	"	"	"
32	2,4-bis(metilsul- fonil)anilina	"	"	Naranja
33	2,4-dinitro-6-me- toxicarbonilani- lina	"	piridina	Rojo
34	2-trifluormetil- -4-nitroanilina	"	"	Naranja
35	2,6-dicloro-4-di- metilaminosulfo- nilanilina	"	"	Amarillo

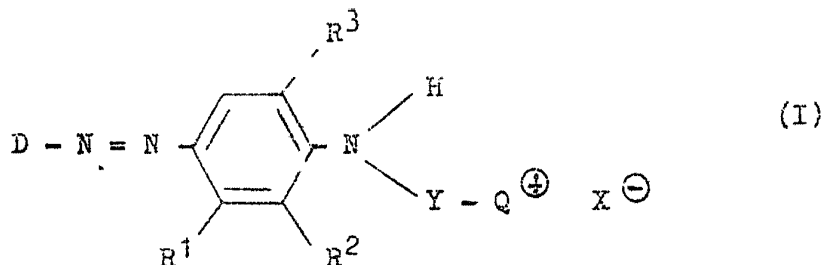
Ejemplo	Componente diazo	Componente de copulación	Agente alquilante	Tonalidad
36	2,5-dicloro-4-dimetilaminosulfonil-anilina	N- β -cloroetil- ρ -cloroanilina	Piridina	Amarillo rojizo
37	2,6-dicloro-4-metilsulfonilanilina	"	"	Amarillo
38	2,4-dinitro-6-cianoanilina	"	"	Rojo
39	2-cloro-4-metilsulfonilanilina	"	"	Amarillo
40	4-nitro-2,5-bis(metoxicarbonil)-anilina	"	β -picolina	Naranja
41	4-nitro-2-dimetilaminosulfonilanilina	"	"	Escarlata
42	4-nitro-2-cloro-6-metilsulfonilanilina	"	"	"
43	2-cloro-4-dimetilaminosulfonilanilina	"	γ -picolina	Amarillo
44	2-cloro-5-cianoanilina	"	"	Amarillo medio
45	4-nitroanilina	"	dimetiletilamina	Amarillo rojizo

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1^a.- Procedimiento para preparar colorantes azoicos libres de grupos ácido sulfónico y ácido carboxílico, de fórmula:

5



10

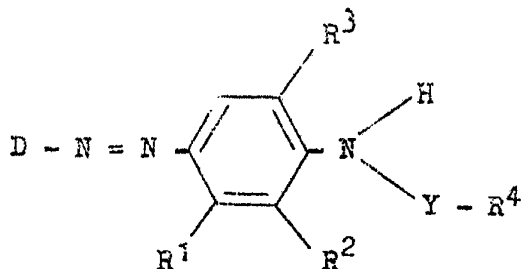
15

20

25

donde D es el residuo de una amina D-NH₂ aromática carbocíclica, conteniendo D como sustituyente por lo menos un grupo seleccionado entre nitro, ciano, -SO₂NR⁷R⁸ y -SO₂R⁹ donde R⁷ y R⁸ son hidrógeno, un alquilo, arilo o aralquilo opcionalmente sustituido, y R⁹ es alquilo o aralquilo opcionalmente sustituido con la condición de que cuando D contiene un sustituyente nitro no contiene más de un sustituyente de cloro, R¹ es hidrógeno, alquilo inferior o alcoxilo inferior, R² es hidrógeno, o alternativamente R¹ y R² tomados conjuntamente con los dos átomos de carbono del anillo de benceno al cual están adheridos forman un anillo fusionado al anillo de benceno, que puede contener heteroátomos, R³ es un átomo de halógeno, Y es un radical alquileno, Q[⊕] es un grupo ciclamonio, o amonio alifático cuaternario y X[⊖] es un anión; caracterizado porque comprende hacer reaccionar una base terciaria heterocíclica o alifática, con un compuesto de fórmula:

5



donde D, R¹, R², R³ e Y se definen como anteriormente y R⁴ es un grupo capaz de reaccionar con una base terciaria para dar un grupo catiónico.

10

2^a.- Procedimiento para preparar colorantes azoicos libres de grupos ácido sulfónico y ácido carboxílico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 17 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

15

Madrid 21 de Mayo de 1911

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

WALTER ASHBY Y KIDDER
Ingenieros L. C. y S. A. E. S. de España
