

408634

PATENTE DE INVENCION

ICI CASE D423918 A - SPAIN.

408634

16 NOV. 1972



Int. Cl. C 09 B

*Memoria Descriptiva*

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES  
ANTRAQUINONICOS.

*Solicitante:* IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa,  
residente en Imperial Chemical House, Millbank,  
Londres, S.W.1., Inglaterra.

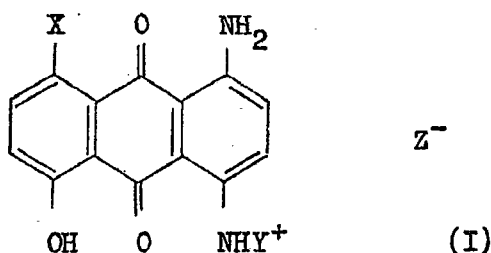
Esta invención se relaciona con un procedimiento de obtención de colorantes antraquinónicos que son valiosos para teñir materiales poliméricos en forma de fibras, películas, hilos o cintas y, en particular, para teñir materiales poliméricos consistentes en poliésteres, poliamidas y

5.



polímeros y copolímeros de acrilonitrilo o dicianoetileno, todos ellos modificados con ácido.

De acuerdo con la invención, se proporciona un procedimiento para la preparación de colorantes antraquinónicos, libres de grupos ácido sulfónico o ácido carboxílico, de fórmula:



en la que X es un grupo nitro o amino, Y<sup>+</sup> es un grupo orgánico que contiene un grupo catiónico, y Z<sup>-</sup> es un anión.

10.

Como grupos que pueden estar representados por Y<sup>+</sup> se mencionan especialmente los grupos del tipo -A-Q<sup>+</sup> en donde Q<sup>+</sup> es el grupo catiónico y A es un grupo que enlaza el grupo catiónico con el grupo amino.

15.

Como ejemplos de grupos catiónicos se mencionan los grupos amonio cuaternario, ciclamonio, hidrazinio, sulfonio, isotiouronio, hidroxilamonio eterificado y grupos fosfonio que estarán asociados con el anión.

20.

Como grupos amonio cuaternario se mencionan los grupos de fórmula  $\text{-NR}^{\dagger}\text{R}^1\text{R}^2$  en la que R, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan, cada uno, un átomo de hidrógeno o, preferiblemente, un grupo alquilo o cicloalquilo o un derivado sustituido de los mismos. Como grupos alquilo o alquilo sustituido que pueden estar representados por R, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> se mencionan, por ejemplo, en particular el grupo metilo pero también los grupos etilo, β-hidroxietilo y bencilo.

25.

Por grupos ciclamonio se quiere dar a entender grupos heterocíclicos que contienen en el anillo un átomo de ni-

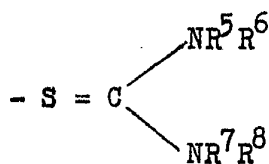


- trógeno cuaternizado a través del cual el anillo está preferiblemente, pero no necesariamente, unido al resto de la molécula. Como ejemplos de tales grupos se mencionan los grupos N-alquil- (tal como N-metil-)piperidinio y morfolinio y, particularmente, los grupos heterocíclicos aromáticos tales como piridinio, quinolinio e isoquinolinio.

5. Si se desea, los grupos heterocíclicos aromáticos pueden estar unidos a través de un átomo de carbono del anillo heterocíclico, por ejemplo, un grupo N-metilpiridinio unido a través de la posición 4. Estos sistemas heterocíclicos pueden estar sustituidos opcionalmente, por grupos alquilo, y pueden contener heteroátomos adicionales al átomo de nitrógeno cuaternizado.

10. Por grupos sulfonio se quiere dar a entender grupos de fórmula  $\text{-SR}^3\text{R}^4$  en donde  $\text{R}^3$  representa un radical alquilo o alquilo sustituido, tal como metilo o etilo,  $\text{R}^4$  representa un radical alquilo o alquilo sustituido, tal como metilo, etilo o  $\beta$ -hidroxi etilo, un radical cicloalquilo tal como ciclohexilo, un radical aralquilo tal como bencilo o un radical alquilo tal como fenilo o p-tolilo.

20. Por grupos isotiuronio se quiere dar a entender grupos que en una de sus formas resonantes pueden estar representados por la fórmula:



25. en la que  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$  y  $\text{R}^8$  representan átomos de hidrógeno o radicales hidrocarburo o hidrocarburo sustituido o  $\text{R}^5$  y  $\text{R}^7$  pueden formar conjuntamente un radical alquilenio.



5. Como ejemplos de radicales hidrocarburo e hidrocarburo sustituido que pueden estar representados por  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  y  $R^8$  se mencionan los radicales alquilo tales como metilo y etilo, los radicales alquilo sustituido tales como  $\beta$ -hidroxietilo, los radicales cicloalquilo tal como ciclohexilo, los radicales aralquilo tal como bencilo y los radicales arilo tal como fenilo y p-tolilo. Como ejemplo de un radical alquilenos que puede estar formado por  $R^5$  y  $R^7$  conjuntamente, se menciona el radical etileno. En este caso se forma un anillo imidazolilo.

10. Por grupos hidrazinio se quiere dar a entender grupos de fórmula  $\ddagger NR^9R^{10}-NR^{11}R^{12}$  en la que  $R^9$  representa un radical alquilo, cicloalquilo, aralquilo o fenilo, opcionalmente sustituido, o junto con  $R^{10}$  y el átomo de nitrógeno adyacente forma un sistema heterocíclico.

15.  $R^{11}$  representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo opcionalmente sustituido o un radical acilo que puede formar un anillo con  $R^{12}$  y N ó cuando  $R^9$  y  $R^{10}$  son distintas a un radical fenilo.

20.  $R^{12}$  representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo opcionalmente sustituido o un radical acilo.

25. Por grupos fosfonio se quiere dar a entender grupos de fórmula  $\ddagger PR^{13}R^{14}R^{15}$  en la que  $R^{13}$ ,  $R^{14}$  y  $R^{15}$  son radicales orgánicos, que pueden ser iguales o diferentes, teniendo cada uno de ellos un átomo de carbono enlazado directamente al átomo de fósforo. Como ejemplos de radicales orgánicos que pueden estar representados por  $R^{13}$ ,  $R^{14}$  y  $R^{15}$  se mencionan los radicales alifáticos, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, butilo, alilo, clorometilo, hidroximetilo

30. y  $\beta$ -hidroxietilo, los radicales aromáticos, por ejemplo,



fenilo, naftilo, p-tolilo y p-clorofenilo, los radicales aralquilo, por ejemplo, bencilo y los radicales heterocíclicos, por ejemplo, 2-tienilo.

5. Como aniones asociados con el grupo catiónico pueden mencionarse, por ejemplo, los aniones inorgánicos, tales como cloruro, bromuro, yoduro, tetraclorozincato, bisulfato, acetato o sulfato, sulfamato, fosfato, borato, o los aniones orgánicos tales como metosulfato, metilsulfato y p-tolilsulfonato. En los casos en los cuales el anión es polivalente,
10. los colorantes solubles en agua contendrán una proporción molar correspondiente de la parte catiónica del colorante.

15. El grupo de enlace A puede ser un grupo alifático tal como un grupo alquileo y que puede contener un heteroátomo en la cadena, o un grupo cicloalifático, arileno o heterocíclico, cualquiera de los cuales puede estar opcionalmente sustituido, o combinaciones de tales grupos. Como ejemplos específicos de tales grupos se mencionan: etileno, propileno, m-fenileno, p-fenileno,  $p-C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_4 \cdot$ ,  $p-CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot$ ,  $p-C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot$ ,  $p-C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot$ , 6-metil-m- $C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot$ , 6-metoxi-m- $C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot$ ,
20. 6-metil-m- $C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot$ , 6-metoxi-m- $C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot$ ,  $p-C_6H_4 \cdot C_2H_4 \cdot$ ,  $p-C_6H_4 \cdot O \cdot p-C_6H_4 \cdot$ ,  $p-C_6H_4 \cdot S \cdot p-C_6H_4 \cdot$ ,  $p-C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot p-C_6H_4 \cdot$ ,  $C_2H_4 \cdot O \cdot C_2H_4 \cdot$  y  $p-C_6H_4 \cdot NR^{16} \cdot C_2H_4$ , en donde  $R^{16}$  es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, aralquilo o arilo, opcionalmente sustituido.

25. En la lista anterior,  $C_6H_4$  representa un grupo fenileno y  $C_6H_3$  representa un grupo fenileno sustituido, las letras m- y p- indican que las partes antraquinónicas y catiónicas de la molécula están unidas a través de las posiciones que tienen una relación meta o para entre sí.

30. Los colorantes preferidos son aquellos en los cuales



el grupo  $\overset{+}{Y}$  es un grupo del tipo  $-A-\overset{+}{Q}$  en donde o bien A es un grupo m- ó p-fenileno unido por una parte directamente al grupo imino y por otra parte a un grupo amonio cuaternario o ciclamonio a través de un grupo alifático bivalente, o bien A es un grupo m- ó p-fenileno unido por una parte directamente al grupo imino y por otra parte directamente a un grupo amonio cuaternario en el cual los otros sustituyentes presentes en el átomo de nitrógeno cuaternario son grupos alquilo que contienen de 1 a 4 átomos de carbono.

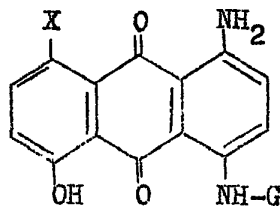
5. Como ejemplos de colorantes específicos de la invención, se mencionan los colorantes en los cuales  $X$ ,  $\overset{+}{Y}$  y  $Z^-$  tienen los siguientes valores:

	<u>X</u>	<u><math>\overset{+}{Y}</math></u>	<u>Z<sup>-</sup></u>
	nitro	m-trimetilamoniofenilo	cloruro
15.	amino	"	"
	"	p-(trimetilamonioetil)fenilo	"
	nitro	"	"
	"	p-trimetilamonioencilo	"
	amino	p-trimetilamonioencilo	"
20.	"	$\gamma$ -trimetilamoniopropilo	"
	nitro	"	"
	"	$\gamma$ -metiletilsulfoniopropilo	"
	amino	"	"
	"	p-dimetilsulfoniofenilo	"
25.	nitro	"	"
	"	p-(piridinio-N-acetilamino)-fenilo	tetracloro-zincato
	amino	"	"
	"	p-(piridinio-N-etoxi)-fenilo	bromuro
30.	nitro	"	"



<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>Z</u>
nitro	p-(N-etil-N-trimetilamonio-etilamino)-fenilo	cloruro
amino	"	"
5. "	p-(tris-β-oxietilamonioetoxi)-fenilo	"
nitro	"	"
"	p-(dimetilbencilamonioetil)-fenilo	"
amino	"	"
NO <sub>2</sub>	4-metil-3-(tetrametilisotiouronio-metil)fenilo	"
10. NO <sub>2</sub>	4-metoxi-3-piridinometilfenilo	"
NO <sub>2</sub>	4-metil-3-(piridinioacetilamino-metil)fenilo	"
NO <sub>2</sub>	4-metil-3-(4'-dimetilaminopiridinio-metil)fenilo	"
NH <sub>2</sub>	p-(dimetilhidrazinioetoxi)fenilo	"
15.		

El procedimiento de la invención para preparar estos colorantes, comprende la reacción de un compuesto de antraquinona de fórmula:



(III)

en la que G es un grupo orgánico que contiene un átomo de halógeno reactivo o un grupo éster sulfato y X es un grupo nitro o amino, con una amina terciaria.

Por el término átomo de halógeno reactivo se quiere dar a entender un átomo de halógeno unido a un átomo de carbono alifático.

Como átomos de halógeno se mencionan los átomos de bromo y yodo, pero en especial los átomos de cloro.

Como aminas terciarias se mencionan, por ejemplo,



5. las aminas terciarias alifáticas, tales como trimetilamina, trietilamina y trietanolamina, hidrazinas N,N-disustituídas, tales como N,N-dimetilhidrazina, y aminas cíclicas, tales como piridina, quinolina, isoquinolina y derivados sustituidos de las mismas, tales como  $\alpha, \beta$  y  $\gamma$ -picolina y 2,6-lutidina.

- El procedimiento de la invención puede realizarse convenientemente calentando el compuesto de antraquinona y la amina terciaria conjuntamente en un disolvente, el cual puede ser un exceso de la amina, o disolventes tales como agua, haluros de arilo tales como monoclorobenceno y o-diclorobenceno, tetrahidrofurano, acetona, N,N-dimetilformamida y dimetilsulfóxido o mezclas de éstos. Las temperaturas de reacción adecuadas son de 20 a 150°C pero si se desea pueden utilizarse temperaturas superiores.
- 10.

15. 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 aislamiento del colorante precipitado, o por dilución con agua, separación de las impurezas solubles en agua y precipitación por salificación o, por ejemplo, como una sal doble, por ejemplo, con cloruro de zinc.
- 20.

- Los compuestos de antraquinona de fórmula (III) empleados en el proceso de la invención, se obtienen por métodos convencionales, por ejemplo, en el caso de compuestos clorometilo, por tratamiento de la arilaminoantraquinona apropiada con formaldehído y ácido clorosulfónico o diclorodimetiléter, en un medio fuertemente ácido, tal como ácido sulfúrico.
- 25.

- Como ejemplos de compuestos de antraquinona de fórmula (III) se mencionan los compuestos en los cuales X es
- 30.



un grupo nitro o un grupo amino y G es un grupo p-cloroacetilaminofenilo, p- $\beta$ -bromoetoxifenilo, p-N- $\beta$ -cloroetil-N-alkilaminofenilo, 4-metil-(6 metoxi)-3-clorometilfenilo, y 4-metil-(6 metoxi)-3-cloroacetilaminometilfenilo.

5. Los colorantes de la invención son valiosos para la obtención de tonalidades azul verdosas brillantes sobre materiales poliméricos en forma de materiales textiles, aplicando los colorantes a partir de 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. Los materiales poliméricos pueden estar modificados, por ejemplo modificados con ácidos.
10. Los colorantes de la invención pueden aplicarse a materiales de poliamida, éster de celulosa o en particular a materiales de poliacrilonitrilo o polidicianoetileno a partir de baños de teñido ácidos, neutros o ligeramente alcalinos (es decir, pH de 3 a 8) a temperaturas comprendidas entre 40 y 120°C y preferiblemente entre 80 y 120°C o mediante técnicas de estampación empleando pastas de estampación espesas.
15. Sobre poliacrilonitrilo, en especial cuando el poliacrilonitrilo ha sido modificado para que contenga grupos ácidos, se obtienen materiales textiles que poseen brillantes tonalidades azul verdosas que se distinguen por su buena solidez a la humedad y a la luz.
20. Los colorantes son también particularmente valiosos para teñir, con preferencia a partir de baños de teñido neutros, materiales poliméricos de poliamidas y poliésteres que están modificados para contener grupos ácidos.
25. La invención se ilustra, pero no se limita, por
- 30.



los siguientes ejemplos en los cuales todas las partes y porcentajes se indican en peso, a menos que se especifique lo contrario.

EJEMPLO 1

5. Se añaden 7,2 partes de cloruro sódico, en un periodo de 1 hora, a 0,5g, a una solución agitada de 3,7 partes de paraformaldehído en 36,8 partes de ácido sulfúrico. A continuación, se añaden a la mezcla, en un periodo de 1 hora a 0,5g, 3,9 partes de un compuesto de antraquinona de fórmula (III)
10. en la que X es un grupo nitro y G es un grupo p-tolilo, y la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 48 horas. La solución se sumerge en 200 partes de hielo-agua y el colorante precipitado se filtra y se lava con agua fría hasta que los lavados están libres de ácido.
15. La antraquinona clorometilada resultante, en forma de pasta húmeda, se disuelve en 10 partes de piridina y la solución se refluje durante 3 horas. La solución se añade a 150 partes de agua y se tamiza la mezcla. La pequeña cantidad de residuo se lava con agua hasta estar libre de colorante soluble en agua y los lavados acuosos combinados y filtrado se salfifican al 5 % con cloruro sódico. Se obtiene un colorante de fórmula I, en la que X es un grupo nitro, Y es un grupo 4-metil-3-piridinio-metilfenilo y Z<sup>+</sup> es un ión cloruro.
20. Cuando se tiñe poliacrilonitrilo a partir de baños de teñido neutros o debilmente ácidos, el producto anterior proporciona una tonalidad azul-verdosa con buenas propiedades de solidez.
25. El compuesto de antraquinona empleado como material de partida en el ejemplo anterior, se obtiene a partir de la condensación de 4-nitro-5-aminocrisazina con p-toluidina en
- 30.



fenol, en presencia de ácido bórico.

Empleando un método similar se preparan los siguientes colorantes antraquinónicos de fórmula (I). Sus estructuras se indican a continuación:

Ejemplo	X	$\gamma^+$	$Z^-$	Tonalidad sobre poliacrilonitrilo
2	nitro	4-metil-3- $\alpha$ -picolinio-metilfenilo	cloruro	azul-verdosa
3	"	4-metil-3- $\gamma$ -picolinio-metilfenilo	"	"
4	"	4-metil-3-( $\gamma$ -dimetilamino piridinio)fenilo	"	"
5	"	4-metil-3-dimetilhidraziniometilfenilo	tetracloro-zincato	"
6	"	2,4-dimetil-5-piridinio metilfenilo	"	"
7	"	2,4-dimetil-5-dimetilhidraziniometilfenilo	cloruro	"
8	"	4-metil-3-isotiouronio-metilfenilo	"	"
9	"	4-metoxi-3-tetrametilisotiouroniometilfenilo	"	"
10	"	4-metoxi-3-dimetilsulfoniometilfenilo	"	"
11	"	4-metil-3-trimetilamonio metilfenilo	"	"
12	"	4-metiltio-3-tri( $\beta$ -hidroxietil)amonio metilfenilo	tetracloro-zincato	"
13	"	4-metil-3-trietilfosfonio metilfenilo	"	"
14	amino	4-metil-3-dimetilbencilamonio metilfenilo	tetracloro-zincato	"
15	"	4-metil-3-quinoliniometilfenilo	"	"
16	"	4-metil-3-piridinometilfenilo	"	"

EJEMPLO 17

5. Se disuelven 3 partes de una cloroantraquinona de fórmula (III) en la que X es un grupo nitro y G es un grupo p- $\beta$ -cloroetoxifenilo en 27 partes de piridina y la solución resultante se calienta bajo reflujo durante 12 horas. La mezcla se vierte entonces en 150 partes de agua. La solución se salifica luego con 37,5 partes de cloruro sódico y el colorante precipitado se filtra, se lava con 150 partes de salmuera al 30 % y se seca a 40° en vacío. El producto tiene la fórmula
10. (I) en la que X es un grupo nitro, Y<sup>+</sup> es un grupo p- $\beta$ -piridinio-etoxifenilo y Z<sup>-</sup> es un ión cloruro.

15. Cuando se aplica a fibras de poliacrilonitrilo a partir de un baño de teñido neutro o debilmente ácido, el producto anterior produce una tonalidad azul-verdosa brillante con buenas propiedades de solidez.

20. El compuesto de cloroantraquinona empleado como material de partida en el ejemplo anterior se obtiene tratando una solución de la correspondiente hidroxiantraquinona en nitrobenceno con cloruro de tionilo, en presencia de piridina.

EJEMPLO 18

25. Se disuelven 0,8 partes de un compuesto de cloroantraquinona de fórmula (III) en la que X es un grupo amino y G es un grupo  $\beta$ -cloroetoxifenilo en 25 partes de piridina y la solución se agita y se calienta bajo reflujo durante 18 horas. La reacción se elabora de forma similar a la descrita en el ejemplo 3 y se obtiene un colorante de fórmula (I) en la que X es un grupo amino, Y<sup>+</sup> es un grupo p- $\beta$ -piridinio-etoxifenilo y Z<sup>-</sup> es un ión cloruro.

30. Este producto, cuando se aplica a fibras de poliacrilonitrilo a partir de baños de teñido neutros o ácidos,



imparte una tonalidad azul-verdosa, más verde que la obtenida en el ejemplo 17.

5. La cloroantraquinona empleada como material de partida en el ejemplo anterior se obtiene tratando la correspondiente hidroxiantraquinona en nitrobenzeno con cloruro de tionilo en presencia de piridina.

La hidroxiantraquinona se obtiene a partir de la reducción con sulfuro sódico de la correspondiente 4-nitroantraquinona.

10. A continuación se indican otros colorantes catiónicos antraquinónicos de fórmula (I) preparados de forma similar a partir de las cloro, bromo o sulfato-antraquinonas de fórmula (III).

Ejemplo	X	Y <sup>+</sup>	Z <sup>-</sup>	Tonalidad sobre poliácrido nitrilo
19	nitro	p-(β-α-picolinioetoxi) fenilo	bromuro	azul-verdosa
20	"	p-(β-γ-picolinioetoxi) fenilo	"	"
21	"	p-(β-dimetilhidrazinioetoxi)-fenilo	"	"
22	"	p-(β-isotiuronioetoxi)fenilo	"	"
23	"	p-(β-tetrametilisotiuronio)-fenilo	cloruro	"
24	"	p-(β-trietilfosfonioetoxi)-fenilo	bromuro	"
25	"	p-(β-dimetilsulfonioetoxi)-fenilo	cloruro	"
26	"	p-(β-hidroxi-γ-piridinio-propiloxi)fenilo	bromuro	"
27	"	o-(β-piridinioetoxi)fenilo	"	"
28	amino	o-(β-γ-picolinioetoxi)fenilo	"	"
29	"	o-(β-isoquinolinioetoxi)fenilo	"	"
30	"	m-(β-piridinioetilamino)fenilo	cloruro	"

408634

- 14 -



Ejemplo	X	Y <sup>+</sup>	Z <sup>-</sup>	Tonalidad sobre poliacrilonitrilo
31	amino	m-( $\beta$ -quinolinioetilamino)-fenilo	cloruro	azul-verdosa
32	"	m-( $\beta$ -dimetilhidrazinioetil-amino	"	"
33	nitro	m-(piridinometil)fenilo	"	"
34	"	m-( $\alpha$ -picolinometil)fenilo	"	"
35	"	p-( $\beta$ -dietilmetilamonioetoxi)-fenilo	"	"
36	"	2-metoxi-5-piridinometilfenilo	tetracloro zincato	"
37	"	2-metoxi-5-trimetilamonioetilfenilo	"	"
38	"	m-piridinometilcarbonilamino-fenilo	"	"
39	amino	p- $\alpha$ -picolinometilcarbonilaminofenilo	"	"
40	nitro	$\beta$ -piridinioetilo	"	azul

N O T A

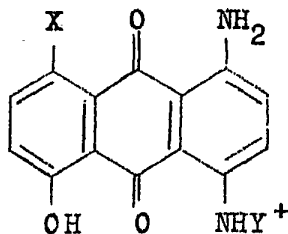
=====

- 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 Inglaterra con el nº 16.623/71 de 24 de mayo de 1971, 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 LA OBTENCION DE COLORANTES

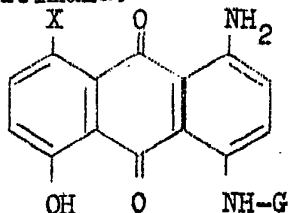


ANTRAQUINONICOS; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la obtención de colorantes antraquinónicos, libres de grupos ácido sulfónico o ácido carboxílico, y de fórmula:



en la que X es un grupo nitro o amino, Y<sup>+</sup> es un grupo orgánico que contiene un grupo catiónico y Z<sup>-</sup> es un anión; caracterizado porque comprende hacer reaccionar un compuesto de antraquinona de fórmula:



en la que G es un grupo orgánico que contiene un átomo de halógeno reactivo o un grupo éstersulfato y X es un grupo nitro o amino, con una amina terciaria.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque G contiene un átomo de halógeno reactivo el cual es cloro.

15.

3.- Procedimiento para la obtención de colorantes antraquinónicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola cara.

20.

16 NOV. 1972

Madrid,

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

J. GOMEZ ACEBO Y MUÑOZ  
 Por E. Elmeador L. Costa Fernández