

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en el presente documento y según el contenido de la memoria adjunta.

(19) ES

NÚMERO	447.017
FECHA DE PRESENTACIÓN	14-4-76

(20) A1

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES	(32) FECHA	(33) PAIS
15397/75	15 de abril de 1975	Inglaterra
672/76	8 de enero de 1976	Inglaterra
2171/76	20 de enero de 1976	Inglaterra

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C09B	

(64) TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COLORANTES TRIAZINICOS

(71) SOLICITANTE (S)

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

IMPERIAL CHEMICAL HOUSE, MILLBANK, Londres S.W.I.

(72) INVENTOR (ES)

DAVID WILLIAM PLANT, DAVID JOHN WILLIAMS

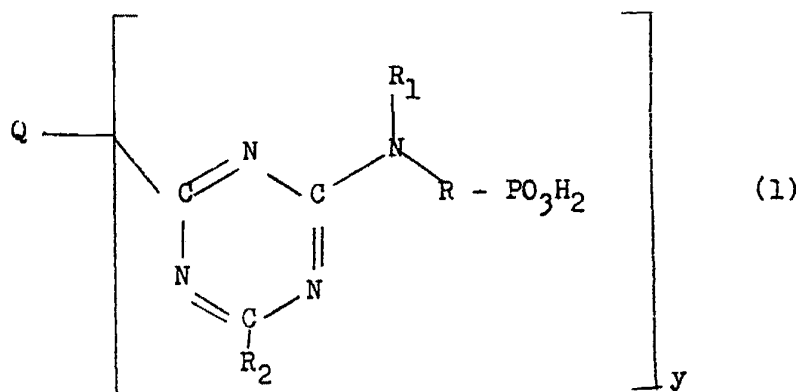
(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET

Esta invención se refiere a un procedimiento para preparar nuevos colorantes y más particularmente para preparar nuevos colorantes adecuados para la coloración de materiales textiles celulósicos.

5 De acuerdo con la invención se proveen colorantes de la fórmula:



10 donde Q es un residuo cromóforo, estando el grupo triacina adherido al átomo de nitrógeno en Q, y donde R₂ es F, Cl, Br, OH, alcoxi inferior, NH₂, un grupo amonio cuaternario o el residuo de una amina primaria o secundaria que, si es aromática, debe contener por lo menos un grupo SO₃H o CO₂H, R₁ es H o un grupo alquilo o alquilo sustituido de hasta 4 átomos de carbono, R es un hidrocarburo o un radical hidrocarburo sustituido, y es 15 1 ó 2.

20 Como ejemplos de radicales hidrocarburo o hidrocarburo sustituido representados por R, pueden mencionarse radicales alifáticos saturados por ejemplo radicales alquilenos de 1 a 6 átomos de carbono, que pueden estar sustituidos, por ejemplo por OH, fenilo y bencilo, radicales cicloalifáticos o aromáticos, por ejemplo ciclohexileno, fenileno que puede estar susti-

tuído, por ejemplo por F, Cl, Br, alquilo, alcoxi, SO_3H , CO_2H , CF_3 , NO_2 ; naftileno, que puede estar sustituido por ejemplo por SO_3H o PO_3H_2 ; y aralifático por ejemplo $-\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2-$.

5 Como ejemplos de radicales alquilo o alquilo sustituido representados por R_1 pueden mencionarse $\text{C}_1 - \text{C}_4$ alquilo, por ejemplo n-butilo, n-propilo, etilo o metilo, también hidroalquilo por ejemplo beta-hidroxietilo, beta-hidroxipropilo, beta-sulfatoetilo, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{PO}_3\text{H}_2$, beta-cianoetilo, alcoxi-alquilo, por ejemplo gama-metoxipropilo, beta-etoxietilo y beta-metoxi-
10 etilo.

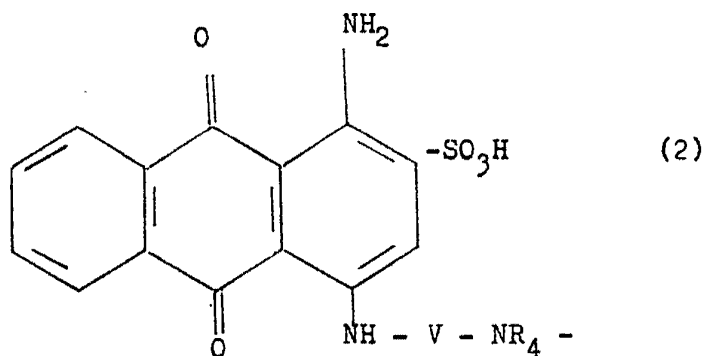
Como ejemplos de radicales amina representados por R_2 , pueden mencionarse: metilamino, etilamino, n-propilamino, dimetilamino, dietilamino, beta-hidroxietilamino, di-(beta-hidroxietilo) amino, piperidino, morfolino, beta-metoxietilamino,
15 carboximetilamino, beta-sulfoetilamino, N-metil-beta-sulfoetilamino, beta-fosfonoetilamino, o-, m- ó p-sulfoanilino, N-metil-o-, m-, ó p-sulfoanilino, 2,4-, 2,5- ó 3,5-disulfoanilino, o-, m- ó p-carboxianilino, 4- ó 5-sulfo-2-carboxianilino, 4- ó 5-sulfo-2-metilanilino, 4 ó 5-sulfo-2-metoxianilino, 4 ó 5-sulfo-
20 2-cloroanilino, 2-, 5- ó 8-sulfo-1-naftilamino, 1-, 4- ó 5-sulfo-2-naftilamino, 1,5-, 4,8-, 5,7- ó 6,8-disulfo-2-naftilamino y 3,8- ó 4,8-disulfo-1-naftilamino.

El símbolo Q puede representar un residuo cromóforo de cualquiera de las series de los colorantes por ejemplo de las
25 series azoica, antraquinona, ftalocianina, formazano, nitroarilamina, oxacina, acina, trifenilmetano o xanteno. El núcleo de triacina está adherido al átomo de nitrógeno en Q; este átomo de unión está de preferencia en sí mismo adherido al átomo de carbono que puede formar parte de un radical alifático o
30 cicloalifático; pero de preferencia es un átomo de carbono que

forma parte de un anillo aromático. La tercera valencia del átomo de nitrógeno puede estar satisfecha, por ejemplo por su unión a un grupo alquilo inferior o alquilo inferior sustituido, pero de preferencia por H, de modo que el grupo de unión es un grupo NH. La expresión "inferior" usada con referencia al alquilo o alcoxilo significa que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

Cuando el símbolo Q representa un residuo de la serie azoica, esta última debe estar de preferencia libre de grupos o,o'-dihidroxi-azo los cuales generalmente producen propiedades de firmeza inferiores, especialmente con relación a la firmeza a la luz o la sensibilidad a los metales que se hallan ya sea en forma metalizada de estos colorantes o colorantes relacionados que no contienen la agrupación o,o'-dihidroxi-azo.

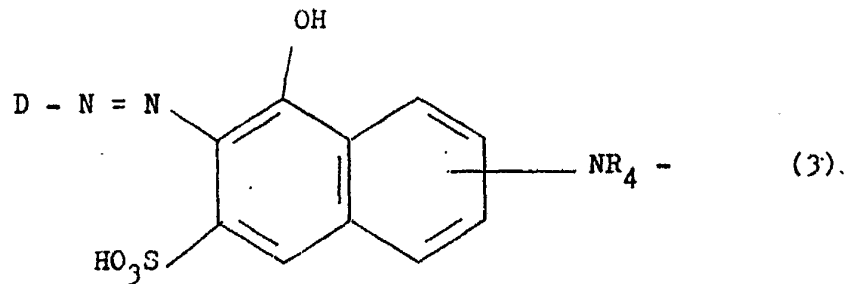
Un significado preferido para Q es la clase de radicales que tienen la fórmula:



donde el núcleo de antraquinona puede contener un grupo SO_3H adicional, V representa un radical sulfofenileno y R_4 es H ó $\text{C}_1 - \text{C}_4$ alquilo. Tales colorantes proporcionan brillantes tonalidades azules de muy buena firmeza a la luz y al lavado.

Una segunda clase preferida de colorantes son aquellos en,

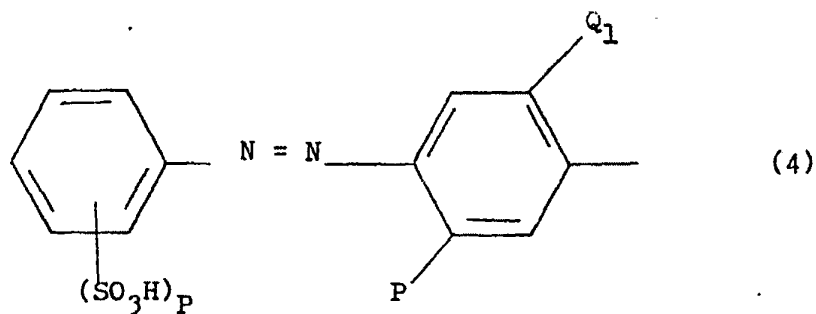
los cuales Q es un radical de la fórmula:



donde D representa un radical naftaleno o benceno sulfonado, R₄ tiene el significado anterior, el grupo NR₄ está adherido en la posición 6, 7 u 8 del núcleo de naftaleno, y un grupo SO₃H puede estar adherido a la posición 5 ó 6 del núcleo de naftaleno.

Estos colorantes proporcionan tonalidades rojo-azuladas a naranja de excelente firmeza a la luz, buena firmeza a una cantidad de tratamientos en húmedo, por ejemplo buena firmeza al ácido, al lavado, y donde D es un radical 1-sulfo-2-naftilo, buena firmeza a los tratamientos de blanqueado con cloro o hipoclorito.

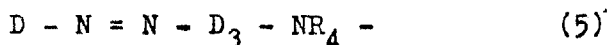
Una tercera clase preferida de colorantes en aquellos en los cuales Q representa un radical de la fórmula (3) anterior, en la que D representa un radical de la serie de azo benceno, azo naftaleno o fenil azo naftaleno, más especialmente un radical de la fórmula:



donde p es 1 ó 2, P es H , CH_3 , OCH_3 , $NHCOCH_3$ o $NHCONH_2$ y Q_1 es H , CH_3 , OCH_3 o CO_2H .

Estos colorantes proporcionan tonalidades de azul oscuro muy fuertes de excelente firmeza a la luz y al lavado. Los radicales en los cuales Q_1 representa OCH_3 pueden convertirse por cobreación desmetilante en radicales disazo de complejo de cobre proporcionando colorantes de un tono azul oscuro de firmeza a la luz aún superior.

Otra clase preferida de compuestos son aquellos en los que Q representa un radical de la fórmula:

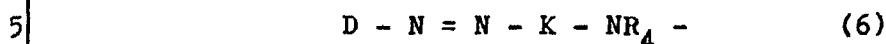


en la que D y R_4 tienen el significado indicado antes y D_3 representa un radical 1,4-fenileno o sulfo-1,4-naftaleno o estilbeno; cuando D_3 es un núcleo benceno puede estar sustituido, por ejemplo tal como se describe antes para los radicales P y Q_1 en la fórmula (4).

Estos colorantes proporcionan fuertes tonalidades amarillas, naranja y marrones de buena firmeza a la luz y a muchos tratamientos en húmedo, especialmente lavado y blanqueado con cloro o hipoclorito. Cuando D_3 es un radical naftaleno, el grupo SO_3H está de preferencia situado en posición peri al gru-

po NR_4 , teniendo dichos colorantes aún mejores propiedades de firmeza a los tratamientos de blanqueado.

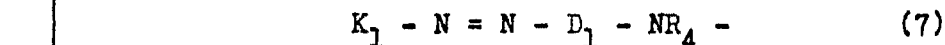
Otra clase preferida de colorantes son aquellos en los que Q representa un radical de la fórmula:



donde R_4 tiene el significado indicado antes, D es un radical naftaleno o benceno sulfonado y K es un radical de las series de 1-aril-3-metil- ó 3-carboxi-5-pirazolona, estando el grupo NR_4 adherido al grupo 1-arilo en K y el grupo 1-arilo de preferencia contiene también por lo menos un grupo SO_3H .

10 Estos colorantes proporcionan tonalidades amarillas de buenas propiedades al lavado y a la luz, y tienen una excelente carencia de manchas cuando se lava el material teñido o estampado; además los colorantes en los cuales D representa un radical 1-sulfo-2-naftilo tienen excelente firmeza a los tratamientos de blanqueado.

Otra clase preferida de colorantes son aquellos en los que Q representa un radical de la fórmula:

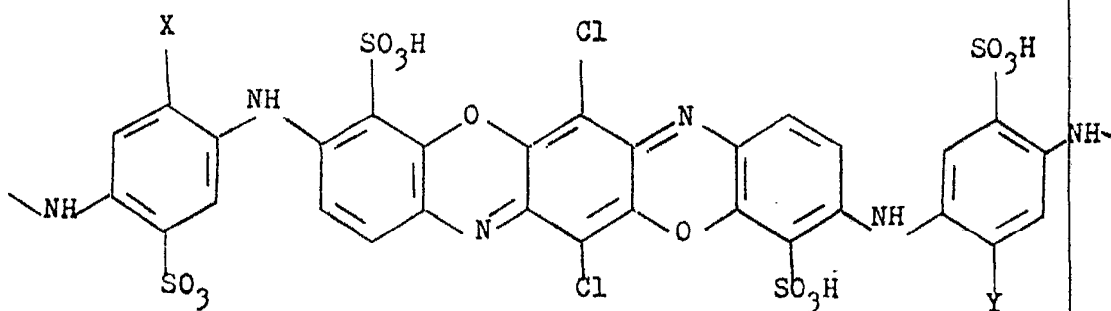


20 donde R_4 tiene el significado antes indicado, D_1 es un radical naftileno sulfonado o de preferencia un radical fenileno sulfonado, y K_1 es un radical de la serie 1-sulfoaril-3-metil ó 3-carboxi-5-pirazolona o de la serie 6-hidroxi-2-piridona; en este último caso, el núcleo de piridina está de preferencia sustituido por CH_3 en la posición 4 y de preferencia no sustituido o lleva un grupo $CONH_2$ en la posición 3.

25 Estos colorantes proporcionan fuertes tonalidades de amarillo brillante de excelente firmeza al lavado y a la luz. Los colorantes en los cuales K_1 representa un radical de piridona son excepcionalmente fuertes y brillantes.

30

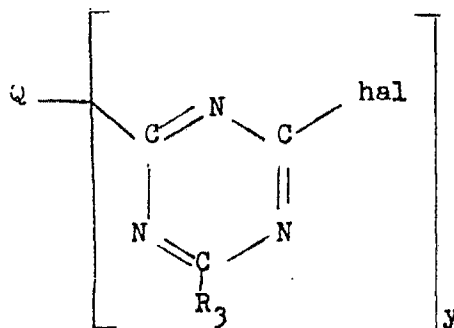
Otra clase preferida de colorantes son aquellos en los que Q representa un radical de la serie trifenodioxacina que contiene grupos de SO_3H , más especialmente los colorantes que tienen dos núcleos triacina adheridos al núcleo de trifenodioxacina a través de grupos aminoanilino pendientes, principalmente, donde Q representa radicales de la fórmula:



(8)

donde X e Y independientemente representan H o SO_3H . Tales colorantes proporcionan tonalidades muy brillantes, de azul fuerte que tienen excelente firmeza a la luz y al lavado.

Los nuevos colorantes en los cuales R_2 es F, Cl, Br, alcoxi inferior, NH_2 o el residuo de una amina primaria o secundaria pueden obtener haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula:



(9)

donde Q e y tienen los significados antes indicados, hal es F, Cl o Br y R₂ es F, Cl, Br, alcoxi inferior, NH₂ o el residuo de una amina primaria o secundaria que si es aromática contiene por lo menos un grupo SO₃H o CO₂H con hasta y moles de una amina de la fórmula:



donde R y R₁ tienen los significados antes indicados.

El procedimiento anterior puede llevarse a cabo de manera conveniente agitando los reactivos conjuntamente en un medio de reacción líquido adecuado que puede ser inorgánico, por ejemplo agua u orgánico, por ejemplo etanol, pero se prefiere usar una mezcla de agua con un líquido orgánico miscible en agua como medio de reacción, ya que es usualmente posible obtener un medio en el que la reacción prosigue rápidamente y en el que el producto es insoluble y puede aislarse por filtración, lavado y secado. Es usualmente ventajoso agregar un agente ligador de ácido, por ejemplo bicarbonato de sodio o acetato de sodio al medio de reacción para mantener el pH a 5,5 a 8 durante la reacción. La reacción puede llevarse a cabo a una temperatura de 10°C en adelante. Como ejemplos de aminos de la fórmula (10) que pueden usarse, pueden mencionarse:

ácido 1-aminometilfosfónico

ácido 2-aminoetilfosfónico

ácido 3-aminopropilfosfónico

25 ácido 4-aminobutilfosfónico

ácido 5-aminopentilfosfónico

ácido 6-aminohexilfosfónico

- ácido 1-amino-1-metiletilfosfónico
- ácido 2-amino-1-metiletilfosfónico
- ácido 1-amino-3-metilbutilfosfónico
- ácido 2-amino-1-hidroxi-propilfosfónico
- 5 ácido 3-amino-2-hidroxi-propilfosfónico
- ácido 2-metilaminoetilfosfónico
- ácido alfa-aminobencilfosfónico
- ácido alfa-aminofeniletilfosfónico
- ácido alfa-amino-2,6-dimetoxibencilfosfónico
- 10 ácido 3- ó 4-aminobencilfosfónico
- ácido 1-bencilaminociclohexilfosfónico
- ácido 2-, 3- ó 4-aminofenilfosfónico
- ácido 3-amino-4-metilfenilfosfónico
- ácido 4-amino-2-fluorofenilfosfónico
- 15 ácido 2-amino-5-clorofenilfosfónico
- ácido 3-amino-4-clorofenilfosfónico
- ácido 4-amino-2-bromofenilfosfónico
- ácido 4-amino-3-nitrofenilfosfónico
- ácido 4-n-butilamino-3-nitrofenilfosfónico
- 20 ácido 1-naftilamina-6-fosfónico
- ácido 1-naftilamina-7-fosfónico
- ácido 7-fosfono-2-naftilamino-5-sulfónico
- ácido 3-amino-4-sulfofenil fosfónico
- ácido 2-sulfo-4-metil-5-aminofenil fosfónico
- 25 ácido 2-sulfo-4-etil-5-aminofenil fosfónico
- ácido 2-sulfo-4-metoxi-5-aminofenil fosfónico
- ácido 2-sulfo-4-etoxi-5-aminofenil fosfónico
- ácido 2-sulfo-4-cloro-5-aminofenil fosfónico
- ácido 2-metil-4-sulfo-5-aminofenil fosfónico
- 30 ácido 2-etil-4-sulfo-5-aminofenil fosfónico

ácido 2-metoxi-4-sulfo-5-aminofenil fosfónico

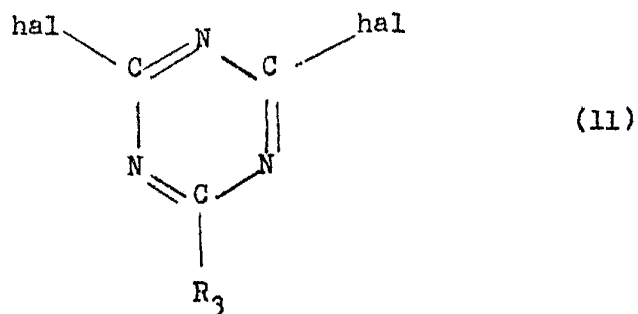
ácido 2-etoxi-4-sulfo-5-aminofenil fosfónico

ácido 2-cloro-4-sulfo-5-aminofenil fosfónico

ácido 2,5-dimetil-3-amino-4-sulfofenil fosfónico

5 ácido 2-cloro-3-amino-4-sulfo-5-metilfenilfosfónico.

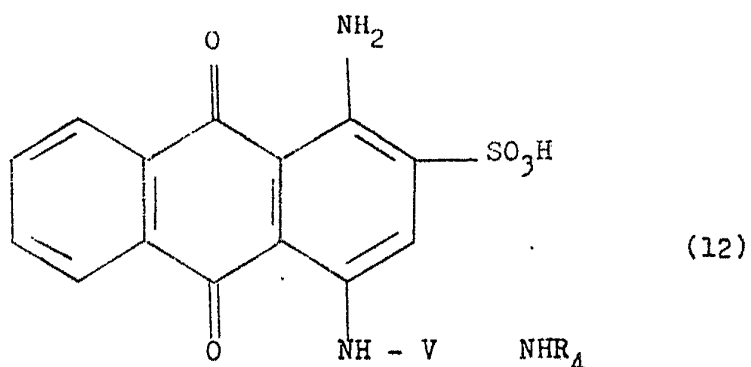
Los compuestos de la fórmula (9) pueden obtenerse haciendo reaccionar un colorante que contiene un grupo amino acilable con un compuesto g-triacina de la fórmula:



10 donde "hal" y R_3 tienen los significados antes indicados o en el caso en que R_3 es NH_2 o el residuo de una amina primaria o secundaria, haciendo reaccionar un colorante con un grupo amino acilable con fluoruro cianúrico, cloruro o bromuro y haciendo reaccionar el producto resultante con amoníaco o la amina
15 apropiada.

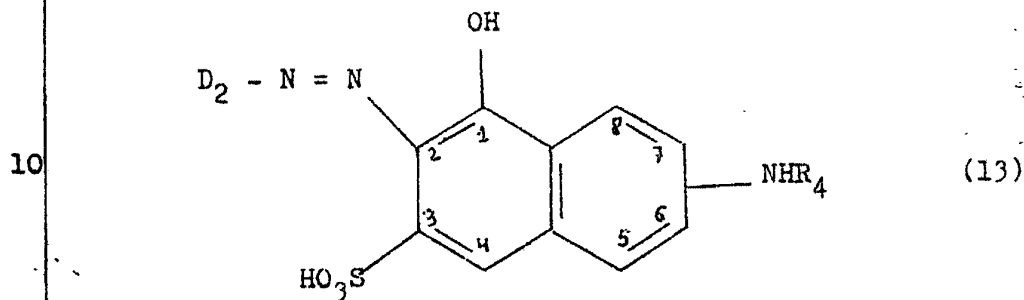
Como ejemplos de colorantes que contienen grupos amino acilables pueden mencionarse también, más especialmente, colorantes de las siguientes clases:

(i) Compuesto de antraquinona de la fórmula:



5 donde el núcleo de antraquinona puede contener un grupo de ácido sulfónico adicional en la posición 5-, 6-, 7- ú 8 y V representa un grupo puente que es de preferencia un radical divalente de la serie benceno, por ejemplo fenileno, difenileno, ó 4,4'-estilbena divalente o azobenceno, y R_4 es H o C_1-C_4 alquilo. Se prefiere que V contenga un grupo de ácido sulfónico para cada anillo de benceno presente.

(ii) Compuestos monoazoicos de la fórmula:



10 donde D_2 representa un radical arilo mono- o di-cíclico que está libre de grupos azoicos y grupos NHR_4 , estando el grupo NHR_4

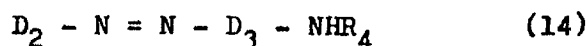
de preferencia adherido en la posición 6-, 7- ú 8 del núcleo de naftaleno, y que puede contener un grupo de ácido sulfónico en la posición 5 ó 6 del núcleo de naftaleno.

5 D_2 puede representar un radical de la serie naftaleno benceno que está libre de sustituyentes azoicos, por ejemplo un radical estilbena, difenilo, benzotiazolil/fenilo o difenilamina. También en esta clase deben considerarse los colorantes relacionados en los cuales el grupo NHR en lugar de estar adherido al núcleo de naftaleno, está adherido al grupo benzoilamino o
10 anilino que está adherido en posición 6-, 7- ú 8 al núcleo de naftaleno.

Se obtienen colorantes particularmente valiosos a partir de aquellos en los cuales D_2 representa un radical naftilo o fenilo sulfonado especialmente aquellos que contienen un grupo
15 $-SO_3H$ en posición orto al enlace azoico; el radical fenilo puede estar adicionalmente sustituido por ejemplo por átomos de halógeno tal como cloro, radicales alquilo tal como metilo, grupos acilamino tal como acetilamino y radicales alcoxilo tal como metoxilo.

20 (iii) Compuestos disazo de la fórmula (13), donde D_2 representa un radical de la serie azobenceno, azonaftaleno o fenilazo-naftaleno y el núcleo de naftaleno está sustituido por el grupo NHR_4 , y opcionalmente por ácido sulfónico tal como en la clase (ii).

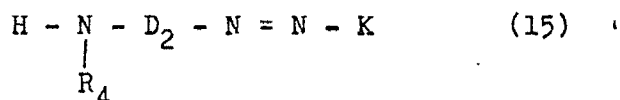
25 (iv) Compuestos mono- o disazoicos de la fórmula:



donde D_2 representa un radical tal como se ha definido para la clase (ii) o la clase (iii) y D_3 es un radical 1:4-fenileno o

sulfo-1:4-naftileno o estilbena; los núcleos de benceno en D₂ y D₃ pueden contener otros sustituyentes adicionales tales como átomos de halógeno, o grupos alquilo, alcoxilo, ácido carboxílico y acilamino.

5 (v) Mono- o disazoicos de la fórmula:



donde D₂ representa un radical arileno tal como un radical de la serie de azobenceno, azonaftaleno o fenilazonaftaleno, o, de preferencia, y a lo sumo un radical arileno dicíclico de las series de benceno o naftaleno, y K representa el radical de un ácido naftol sulfónico, una hidroxipiridona o un compuesto enolizado o enolizable de cetometileno (tal como una acetoacetarilida o una 5-pirazolona) que tiene el grupo OH en posición or-
10 to al grupo azo. D₂ representa de preferencia un radical de la serie del benceno que contiene un grupo de ácido sulfónico.

15 (vi) Compuestos mono- o disazoicos de la fórmula:

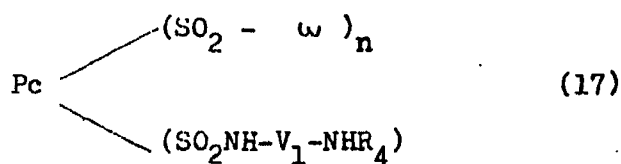


donde D₂ representa un radical de los tipos definidos para D₂ en las clases (ii) y (iii) anterior y K₂ representa el radical de un compuesto cetometileno enolizable (tal como una acetoaceterilida o una 5-pirazolona) que tiene el grupo OH en posición alfa al grupo azoico.

(vii) Un complejo 1:1-metálico, especialmente el complejo de cobre, compuestos de aquellos colorantes de las fórmulas 13,
25 15 y 16 (donde D₂, K y K₂ tienen todos los respectivos signifi-

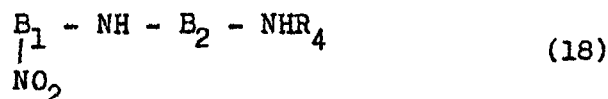
cados indicados) que contienen un grupo metalizable (por ejemplo hidroxilo, alcoxi inferior o ácido carboxílico) en posición orto al grupo azo en D₂.

(viii) Compuestos de ftalocianina de la fórmula:



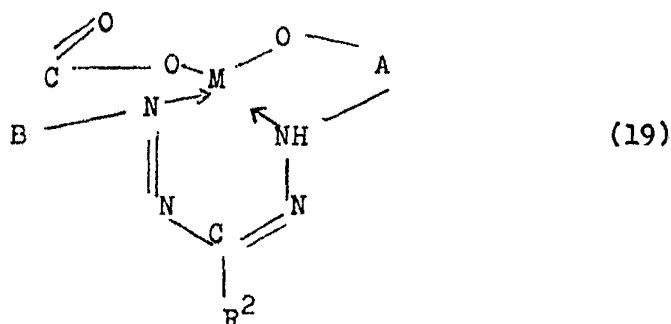
donde Pc representa el núcleo de ftalocianina de preferencia de ftalocianina de cobre, ω representa un grupo hidroxilo y/o amino sustituido o no sustituido, V₁ representa un grupo puente, de preferencia un grupo puente alifático, cicloalifático o aromático, n representa 1, 2 ó 3.

(ix) Colorantes nitro de la fórmula:



donde B₁ y B₂ representa núcleos arilo monocíclicos, estando el grupo nitro en B₁ en posición orto al grupo NH.

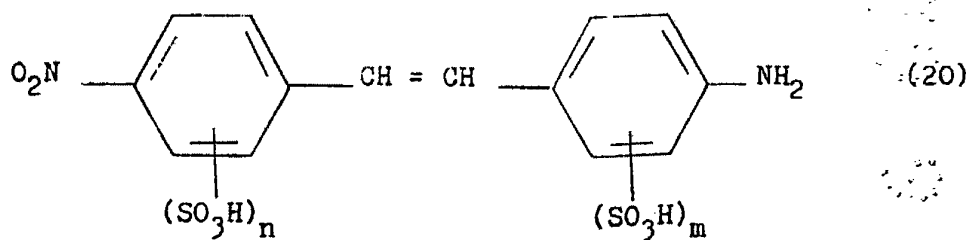
(x) Colorantes de formazano de la fórmula:



donde M es Cu o Ni, A y B son grupos arilo mono o polinucleares en los cuales los enlaces indicados están de carbono a carbono en posición orto uno con respecto al otro, el grupo R² es un grupo hidrocarbilo opcionalmente sustituido y uno de los grupos A, B o R² lleva el grupo

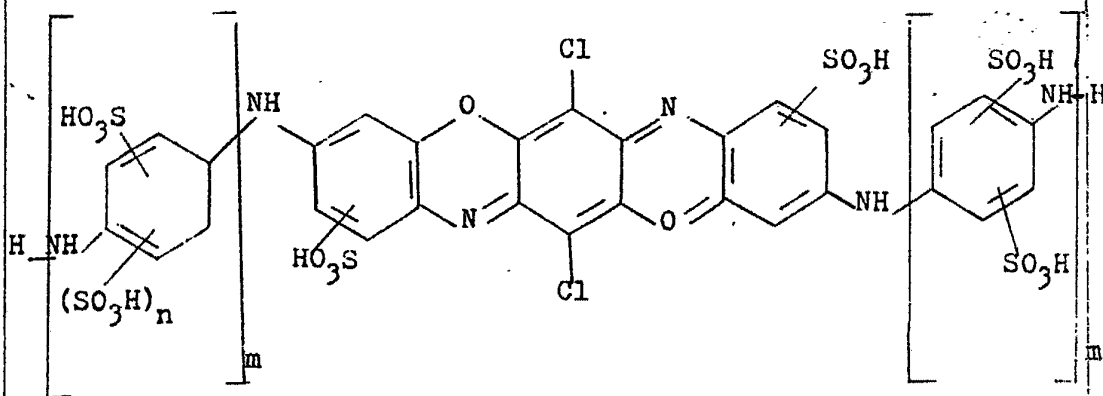


(xi) Colorantes de nitro-estilbena de la fórmula:



donde n y m son cada una independientemente 1 ó 2.

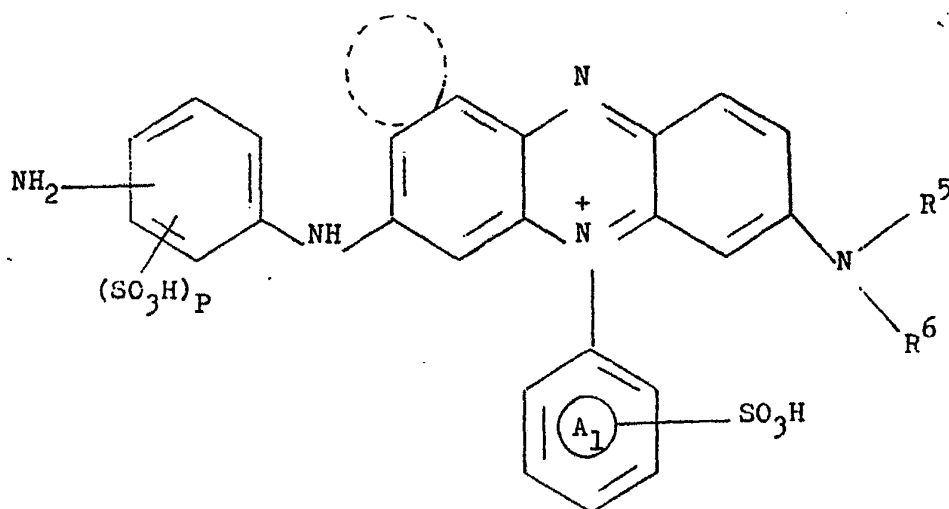
10 (xii) Colorantes de trifenodioxacina de la fórmula:



(21)

en la que $m = 0 \text{ ó } 1$ y $n = 0 \text{ ó } 1$.

(xiii) Colorantes de fénacina de la fórmula:



(22)

5 donde p es 1 ó 2, R^5 es C_1-C_4 alquilo opcionalmente sustituido, R^6 es C_1-C_4 alquilo, opcionalmente sustituido, aralquilo opcionalmente sustituido o arilo opcionalmente sustituido, y el anillo de benceno A_1 puede estar adicionalmente sustituido por ejemplo por Cl , CH_3 ó OCH_3 .

10 Como ejemplos particulares de compuestos de las clases (i) a (xiii), pueden mencionarse:

En la clase (i)

ácido 1-amino-4-(4'-aminoanilino)antraquinona-2,3'-disulfónico,

15 ácidos 1-amino-4-(4'-aminoanilino)antraquinona-2,3',5- y 2,3',8-trisulfónicos,

ácido 1-amino-4-(4'-metilaminoanilino)antraquinona-2,3'-disulfónico,

ácido 1-amino-4-(3'-amino-2',4',6'-trimetilanilino)antraquinona-2,5-disulfónico,

ácido 1-amino-4(3'-aminoanilino)antraquinona-2,4'-disulfónico,

5 ácidos 1-amino-4-(4"-amino-2"-sulfofenilazo)anilino antraquinona-2,5- y 2,8-disulfónico.

En la clase (ii)

ácido 6-amino-1-hidroxi-2-(2'-sulfofenilazo)naftalen-3-sulfónico,

10 ácido 8-amino-1-hidroxi-2-(2'-sulfofenilazo)naftalen-3:6-disulfónico,

ácido 7-amino-2-(2':5'-disulfofenilazo)-1-hidroxinaftalen-3-sulfónico,

15 ácido 7-metilamino-2-(2'-sulfofenilazo)-1-hidroxinaftalen-3-sulfónico,

ácido 7-metilamino-2-(4'-metoxi-2'-sulfofenilazo)-1-hidroxinaftalen-3-sulfónico,

20 ácido 8-(3'-aminobenzoilamino)-1-hidroxi-2-(2'-sulfofenilazo)naftalen-3:6-disulfónico,

ácido 8-amino-1-hidroxi-2:2'-azonaftalen-1':3:5':6-tetra-sulfónico,

ácido 6-amino-1-hidroxi-2-(4'-acetilamino-2'-sulfofenilazo)-naftalen-3-sulfónico,

25 ácido 6-metilamino-1-hidroxi-2-(4'-metoxi-2'-sulfofenilazo)-naftalen-3-sulfónico,

ácido 8-amino-1-hidroxi-2-fenilazonaftalen-3:6-disulfónico,

ácido 8-amino-1-hidroxi-2:2'-azonaftalen-1':3:6-trisulfónico,

30 ácido 6-amino-1-hidroxi-2-(4'-metoxi-2'-sulfofenilazo)naf

talen-3-sulfónico,

ácido 8-amino-1-hidroxi-2:2'-azonaftalen-1':3:5'-trisulfónico,

5 ácido 6-amino-1-hidroxi-2:2'-azonaftalen-1',3,5'-trisulfónico,

ácido 6-metilamino-1-hidroxi-2:2'-azonaftalen-1':3:5'-trisulfónico,

ácido 7-amino-1-hidroxi-2:2'-azonaftalen-1':3-disulfónico,

10 ácido 8-amino-1-hidroxi-2-(4'-hidroxi-3'-carboxifenilazo)naftalen-3:6-disulfónico,

ácido 6-amino-1-hidroxi-2-(4'-hidroxi-3'-carboxifenilazo)naftalen-3:5-disulfónico,

En la clase (iii)

15 ácido 8-amino-1-hidroxi-2-[4'-(2"-sulfofenilazo)-2'-metoxi-5'-metilfenilazo]naftalen-3:6-disulfónico,

4:4'-bis(8"-amino-1"-hidroxi-3":6"-disulfo-2"-naftilazo)-3:3'-dimetoxidifenilo,

20 ácido 6-amino-1-hidroxi-2-[4'-(2"-sulfofenilazo)-2'-metoxi-5'-metilfenilazo]naftalen-3:5-disulfónico.

En la clase (iv)

ácido 2-(4'-amino-2'-metilfenilazo)naftalen-4:8-disulfónico,

25 ácido 2-(4'-amino-2"-acetilaminofenilazo)naftalen-5:7-disulfónico,

ácido 2-(4'-amino-2'-ureidofenilazo)naftalen-3:6:8-trisulfónico,

ácido 4-nitro-4'-(4"-metilaminofenilazo)etilbeno-2,2'-disulfónico,

30 ácido 4-nitro-4'-(4"-amino-2"-metil-5"-metoxifenilazo)-

estilbeno-2,2-disulfónico,

ácido 2-(4'-amino-2'-acetilaminofenilazo)naftalen-4:8-disulfónico,

ácido 4-amino-2-metilazobenceno-2',5'-disulfónico,

5 ácido 4-∠4'-(2",5"-disulfofenilazo)-2',5'-dimetilfenilazo 7-1-naftilamina-8-sulfónico,

ácido 4-∠4'-(2",5",7"-trisulfonaft-1"-ilazo)-2'-5'-dimetilfenilazo 7-1-naftilamina-6-sulfónico,

10 ácido 4-∠4'-(2",5",7"-trisulfonaft-1"-ilazo)-2',5'-dimetilfenilazo 7-1-naftilamina-7-sulfónico,

ácido 4-∠4'-(2",5",7"-trisulfonaft-1"-ilazo)naft-1'-ilazo 7-1-naftilamina-6-sulfónico,

ácido 4-∠4'-(2",5"-disulfofenilazo)-6'-sulfonaft-1'-ilazo 7-1-naftilamina-8-sulfónico,

15 ácido 4-∠4'-4"-sulfofenilazo)-2'-sulfofenilazo 7-1-naftilamina-6-sulfónico,

ácido 4-∠4'-(4'-(4",8"-disulfonaft-2"-ilazo)-6'- ó 7'-sulfonaft-1'-ilazo 7-1-naftilamina-8-sulfónico.

En la clase (v)

20 1-(2',5'-dicloro-4'-sulfofenil)-3-metil-4-(3"-amino-4"-sulfofenilazo)-5-pirazolona,

1-(4'-sulfofenil)-3-carboxi-4-(4"-amino-2"-sulfofenilazo)-5-pirazolona,

25 1-(4'-sulfofenil)-3-carboxi-4-(5"-amino-2"-sulfofenilazo)-5-pirazolona,

1-(2'-metil-5'-sulfofenil)-3-metil-4-(4"-amino-3"-sulfofenilazo)-5-pirazolona,

1-(2'-sulfofenil)-3-metil-4-(3"-amino-4"-sulfofenilazo)-5-pirazolona,

30 ácido 4-amino-4'-(3"-metil-1"-fenil-4"-pirazol-5"-onila-

zo)-estilbeno-2,2'-disulfónico,

ácido 4-amino-4'-(2"-hidroxi-3",6"-disulfo-1"-naftilazo)-
estilbeno-2,2'-disulfónico,

5 ácido 8-acetilamino-1-hidroxi-2-(3'-amino-4'-sulfofenila-
zo)-naftalen-3,6-disulfónico,

ácido 7-(3'-sulfofenilamino)-1-hidroxi-2-(4'-amino-2'-
carboxifenilazo)-naftalen-3-sulfónico,

ácido 8-fenilamino-1-hidroxi-2-(4'-amino-2'-sulfofenila-
zo)-naftalen-3:6-disulfónico,

10 ácido 6-acetilamino-1-hidroxi-2-(5'-amino-2'-sulfofenila-
zo)-naftalen-3-sulfónico,

ácido 6-ureido-1-hidroxi-2-(5'-amino-2'-sulfofenilazo)-
naftalen-3-sulfónico,

15 ácido 8-benzoilamino-1-hidroxi-2-(5'-amino-2'-sulfofenil-
azo)-naftalen-3,6-disulfónico,

1-(4',8'-disulfonaft-2'-il)-3-metil-4-(5"-amino-2"-sulfo-
fenilazo)-5-pirazolona,

1-(2'-sulfofenil)-3-carboxi-4-(5"-amino-2"-sulfofenilazo)-
5-pirazolona,

20 1-(4'-sulfofenil)-3-metil-4-(4"-amino-2",5"-disulfofenil-
azo)-5-pirazolona,

1-(2',5'-dicloro-4'-sulfofenil)-3-metil-4-(5"-amino-2"-
sulfofenilazo)-5-pirazolona,

25 1-etil-2-hidroxi-3-(5'-amino-2',4'-disulfofenilazo)-4-me-
til-5-carbamoil-6-piridona.

En la clase (vi)

1-(3'-aminofenil)-3-metil-4-(2',5'-disulfofenilazo)-5-pi-
razolona,

30 1-(3'-aminofenil)-3-carboxi-4-(2'-carboxi-4'-sulfofenila-
zo)-5-pirazolona,

ácido 4-amino-4'-[3"-metil-4"-(2"',5"'-disulfofenilazo)-
1"-pirazol-5"-onil]estilbeno-2,2'-disulfónico,
1-(3'-aminofenil)-3-carboxi-4-[4"-(2"',5"'-disulfofenila-
zo)-2"-metoxi-5"-metilfenilazo]-5-pirazolona.

5 En la clase (vii)

El complejo de cobre de ácido 8-amino-1-hidroxi-2-(2'-hi-
droxi-3'-cloro-5'-sulfofenilazo)naftalen-3,6-disulfónico.

El complejo de cobre de ácido 6-amino-1-hidroxi-2-(2'-hi-
droxi-5'-sulfofenilazo)naftalen-3-sulfónico.

10 El complejo de cobre de ácido 5-amino-1-hidroxi-2-(2'-hi-
droxi-5'-sulfofenilazo)naftalen-3,5-disulfónico.

El complejo de cobre de ácido 8-amino-1,1'-dihidroxi-2,2'-
azo-naftalen-3,4',6'8'-tetrasulfónico.

15 El complejo de cobre de ácido 8-amino-1-hidroxi-2-[4'-
(2"-sulfofenilazo)-2'-hidroxi-5'-metilfenilazo]naftalen-3,6-
disulfónico.

El complejo de cobre de ácido 6-amino-1-hidroxi-2-[4'-
(2",-5"-disulfofenilazo)-2'-hidroxi-5'-metilfenilazo]naftalen-
3,5-disulfónico.

20 El complejo de cobre de ácido 1-(3'-amino-4'-sulfofenil)-
3-metil-4-[4"-(2"',5"'-disulfofenilazo)-2"-hidroxi-5"-metilfe-
nilazo]-5-pirazolona.

25 El complejo de cobre de ácido 6-metilamino-1-hidroxi-2-
[4'-(2",5"-disulfofenilazo)-2'-hidroxi-5'-metilfenilazo]nafta-
len-3-sulfónico.

El complejo de cobre de ácido 7-(4'-amino-3'-sulfoanili-
no)-1-hidroxi-2-[4"-(2"',5"'-disulfofenilazo)-2"-hidroxi-5"-
metilfenilazo]naftalen-3-sulfónico.

30 El complejo de cobre de ácido 6-(4'-amino-3'-sulfoanilino)-
1-hidroxi-2-(2"-carboxifenilazo)naftalen-3-sulfónico.

Los complejos de cromo y cobalto de ácido 6-amino-1-hidroxi-2(2'-hidroxi-5'-nitrofenilazo)naftalen-3-sulfónico.

El complejo de cobre de ácido 6,8'-diamino-1',2'-dihidroxi-1,2'-azonaftalen-4,5',7'-trisulfónico.

5 Los complejos de cromo y cobalto de ácido 7-(3"-sulfoanilino)-1-hidroxi-2-(4'-amino-2'-carboxifenilazo)naftalen-3-sulfónico.

Los complejos de cromo y cobalto de ácido 6-amino-1-hidroxi-2-(2'-carboxifenilazo)naftalen-3-sulfónico.

10 En la clase (viii)

ácido 3-(3'-amino-4"-sulfofenil)sulfamil ftalocianina de cobre-tri-3-sulfónico.

ácido 4-(3'-amino-4'-sulfofenil)sulfamil ftalocianina de cobre-tri-4-sulfónico,

15 ácido 3-(3'- ó 4'-aminofenil)sulfamil ftalocianina de cobre-3-sulfonamida-di-3-sulfónico,

ácido 3-(2'-aminoetilaminosulfonil)ftalocianina de cobre-tri-3-sulfónico.

En la clase (ix)

20 ácido 4-amino-2'-nitro-difenilamina-3,4'-disulfónico.

En la clase (x)

El complejo de cobre de N-(2-hidroxi-5-sulfo-3-aminofenil)-N¹-(2'-carboxi-4'-sulfofenil)-ms-fenilformazano.

25 El complejo de cobre de N-(2-hidroxi-5-sulfo-3-aminofenil)-N¹-(2'-carboxi-4'-sulfofenil)-ms-(4"-sulfofenil)formazano.

El complejo de cobre de N-(2-hidroxi-5-sulfofenil)-N¹-(2'-carboxi-4'-aminofenil)-ms-(2"-sulfofenil)formazano.

30 El complejo de cobre de N-(2-hidroxi-5-sulfofenil)-N¹-(2'-carboxi-4'-aminofenil)-ms-(2"-cloro-5"-sulfofenil)formazano.

El complejo de cobre de N-(2-hidroxi-5-sulfofenil)-N¹-(2'-carboxi-4'-sulfofenil)-ms-(4"-aminofenil)formazano.

El complejo de cobre de N-(2-hidroxi-5-sulfofenil)-N¹-(2'-carboxi-4'-sulfofenil)-ms-(4"-amino-2"-sulfofenil)formazano.

El complejo de cobre de N-(2-carboxi-4-aminofenil)-N¹-(2'-hidroxi-4'-sulfofenil)-ms-(2"-sulfofenil)formazano.

En la clase (xi)

ácido 4-amino-4'-nitroestilbeno-2,2'-disulfónico.

En la clase (xii)

ácido 2,9-diamino-6,13-diclorotrifenodioxacina-3,10-disulfónico y ácido 1,3,10-trisulfónico,

ácido 2,9-di-(4'-aminoanilino)-6,13-diclorotrifenodioxacina-3,3',3",5,10-pentasulfónico y ácido 3,3',3",5',10-hexasulfónico,

ácido 2,9-di-(5'-aminoanilino)-6,13-diclorotrifenodioxacina-2',2",3,4',4",10-hexasulfónico.

En la clase (xiii)

Hidróxido anhidro-9-(4-amino-3-sulfoanilino)-5-anilino-7-fenil-4-sulfo ó 2,4- ó 4,11-disulfobenz [a]fenazinio.

Hidróxido anhidro-9-(4-amino-3-sulfoanilino)-5-p-toluidino-7-p-tolil-2,4-disulfobenz [a]fenazinio.

Hidróxido anhidro-9-(4-amino-3-sulfoanilino)-5-p-toluidino-7-p-metoxifenil-2,4-disulfobenz [a]fenazinio.

Hidróxido anhidro-3-(4-amino-3-sulfoanilino)-7-N-etil-N-(3-sulfobencil)amino-5-(2, 3 ó 4-sulfofenil)fenazinio.

Hidróxido anhidro-3-(4-amino-3-sulfoanilino)-7-N-etil-N-(3-sulfobencil)amino-1-metil o metoxi-5-(2-sulfofenil)fenazinio.

Hidróxido anhidro-3-(4-amino-3-sulfoanilino)-7-N-etil-N-

(3-sulfobencil)amino-5-(4-cloro, metoxi o metil-3-sulfofenil) fenazinio.

Hidróxido anhidro-5-(4-amino-2,5-disulfoanilino)-9-dietilamino-7-fenil-10-sulfobenz- \int a \int -fenazinio.

5 Los nuevos colorantes en los cuales R_2 de la fórmula (1) representa OH. pueden obtenerse tratando una solución acuosa del colorante correspondiente en el que R_2 es F, Cl o Br con un álcali, por ejemplo hidróxido de potasio o sodio, a temperaturas elevadas por ejemplo superiores a 50°C o a temperatura ambiente en presencia de una cantidad catalítica de una amina terciaria tal como trimetilamina o 1,4-diazabicyclo \int 2,2,2 \int octano.

10 Los nuevos colorantes en los cuales R_2 de la fórmula (1) representan NH_2 , un grupo amonio cuaternario o el residuo de una amina primaria o secundaria pueden obtenerse haciendo reaccionar el colorante correspondiente en el que R_2 es F, Cl o Br con amoníaco, una amina terciaria o una amina primaria o secundaria que si es aromática contiene por lo menos un grupo SO_3H ó CO_2H . La reacción puede llevarse convenientemente a cabo poniendo en contacto el colorante con amoníaco o la amina en solución acuosa por un período de tiempo. La reacción con una amina terciaria puede efectuarse a una temperatura de 10°C hacia arriba, la reacción con amoníaco o aminas primaria o secundaria puede llevarse a cabo a una temperatura de 50 a 100°C o superiores, si se desea; puede usarse un exceso de amoníaco o amina como agente ligador o un agente ligador de ácido inorgánico, por ejemplo puede agregarse carbonato de sodio para neutralizar el cloruro de hidrógeno liberado.

25 Como ejemplos de aminas que pueden ser utilizadas, pueden mencionarse:

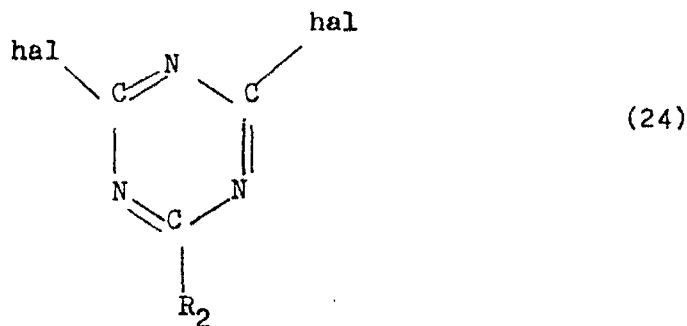
30

mono- y di-alquilamina, de preferencia de 1 a 4 átomos de carbono en los radicales alquilo, los derivados hidroxilo o alcoxi u otros derivados de éstos, por ejemplo que contienen sustituyentes CN, aciloxi, sulfato o fosfino, N-heterociclos saturados anilinas sulfonadas o naftilaminas y derivados de los primeros que contienen CH₃, Cl, CO₂H ó OCH₃ en el núcleo de benceno, también CH₃ o CH₂SO₃H, en el átomo de nitrógeno, anilina y ácidos carboxílicos. Como ejemplos particulares de todos éstos pueden mencionarse:

metilamina, etilamina, n-propilamina, dimetilamina y dietilamina, beta-hidroxietilamina, di(beta-hidroxietil)amina, piperidina, morfolina, beta-metoxietilamina, ácido aminoacético, ácidos de anilina-2,5-, 2,4- y 3,5-disulfónicos, ácidos de anilina o-, m- y p- sulfónicos, ácido N-metil-anilina o-, m- y p- sulfónico, ácido o-, m- y p-aminobenzoico, ácido 4- y 5-sulfo-2-aminobenzoico, ácido 2-aminotoluen-5-sulfónico, 2-amino-5-sulfoclorobenceno, 2-amino-4-sulfoanisidina, N-sulfometil-anilina, ácido 5-amino-2-metoxi-benzoico, ácido beta-aminoetan sulfónico, ácido N-metilaminoetan sulfónico, ácido beta-aminoetil fosfónico y ácidos mono- y di-sulfónicos de 1-amino y 2-aminonaftaleno.

Los nuevos colorantes en los que R₂ representa F, Cl, Br, alcoxi inferior o amino opcionalmente sustituido pueden de manera alternativa obtenerse haciendo reaccionar un colorante que contiene uno o dos grupos amino acilables con un compuesto de s-triacina de la fórmula:

nerse haciendo reaccionar conjuntamente un compuesto de s-triacina de la fórmula:



5 y una amina de la fórmula (10) anterior, donde R_2 representa un grupo amino opcionalmente sustituido, haciendo reaccionar fluoruro, cloruro o bromuro cianúrico con 1 mol de la amina de fórmula (10) y haciendo reaccionar el producto con 1 mol de amoníaco o una amina primaria o secundaria.

10 Los nuevos colorantes pueden aislarse como productos sólidos de las mezclas de reacción en las que han sido preparados mediante métodos convencionales tales como secado por rocío o por precipitación y filtración. De preferencia se aíslan en forma ácida y/o en forma de una sal de amoníaco, o en parte en una de estas formas y en parte como un metal alcalino, por ejemplo la sal de Li, Na o K. Estas sales pueden obtenerse
15 agregando un haluro, por ejemplo cloruro del metal alcalino deseado, o un haluro de amonio o amoníaco a la mezcla de reacción completa antes de la aislación. Alternativamente, por adición de una alcanolamina, por ejemplo dietanolamina, a la mezcla de
20 reacción completa, se obtiene una forma altamente soluble del colorante que puede usarse directamente, como el licor total, para la preparación de licores de teñido o pastas de estampado.

Los nuevos colorantes son solubles en agua debido a la presencia de grupos de ácido fosfónico. En muchos casos, puede haber grupos de ácido sulfónico presentes para aumentar su solubilidad. Pueden usarse, en general, para la coloración de materiales textiles que pueden ser teñidos mediante colorantes solubilizados por grupos aniónicos por ejemplo materiales poli-
5 liamídicos naturales y sintéticos por ejemplo lana, seda, poli-
hexametilen adipamida y policaproimida, pero más especialmente
materiales textiles de celulosa natural o regenerada, por ejem-
10 plo algodón, lino y rayón de viscosa; en el caso de los mate-
riales textiles de celulosa, se prefieren fijarlos en la fibra
por horneado a una temperatura de 95 a 205°C en presencia de
una carbodiimida por ejemplo cianamida, diciandiamida.

Los nuevos colorantes son particularmente adecuados para
15 aplicación a telas mezcla de celulosa y sintéticos, por ejem-
plo materiales de poliéster, conjuntamente con colorantes dis-
persados de un solo baño de teñido o pasta de estampado. En
este sentido, los nuevos colorantes muestran la ventaja sobre
la mayoría de los colorantes reactivos convencionales de que
20 se aplican normalmente en presencia de agentes fijadores alcali-
nos. Estos últimos llevan a la floculación de la mayoría de
los colorantes dispersados, de modo que la gama de éste último
que puede aplicarse conjuntamente con colorantes reactivos con-
vencionales en baños de teñido únicos o pastas de estampado es
25 muy limitada. En contraste, las condiciones de fijación de áci-
do usadas para los nuevos colorantes no tienen ningún efecto so-
bre los colorantes dispersados y pueden usarse dos clases de
colorantes conjuntamente sin dificultad.

Los nuevos colorantes tienen la ventaja de que ofrecen
30 medios rápidos para introducir un grupo de ácido fosfónico a

los colorantes que son ya comercialmente asequibles y sin necesidad de desarrollar nuevos cromóforos que contengan el grupo de ácido fosfónico.

La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos en los cuales las partes se dan en peso.

Ejemplo 1

Se disolvieron 18,4 partes de cloruro cianúrico en 100 partes de acetona y se vertieron sobre una mezcla de 120 partes de hielo triturado y 120 partes de agua con agitación vigorosa. A la suspensión resultante se agregó una solución de 63,3 partes de ácido 6-metilamino-1-hidroxi-2:2'-azonaftalen-1':3:5'-trisulfónico en 500 partes de H₂O que había sido ajustado a pH 6-7 y enfriado por debajo de 5°C. Durante la adición se mantuvo el pH a 6-7 por adición de NaOH y la temperatura por debajo de 5°C.

Una vez completada la condensación, una solución de 17,3 partes de ácido m-aminobencenfósónico en 200 partes de H₂O a pH 7 se agregó al producto de condensación y se agitó la mezcla de reacción a 35°C, mientras se mantenía el pH a 7 por adición de solución de NaOH durante 1 hora. Se recuperó el producto agregando cloruro de amonio a la solución hasta que se precipitó el producto. La cromatografía sobre capa delgada demostró que el producto era una sustancia única.

Ejemplo 2

A una solución de 14,7 partes del producto del ejemplo 1 en 100 partes H₂O ajustado a pH 7 se agregaron 5 partes de piridina y se agitó la solución a 80-85°C durante 1 hora. Se enfrió la solución y se aisló el producto de manera similar al ejemplo 1.

Ejemplo 3

A una solución de 14,7 partes del producto del ejemplo 1 en 100 partes de agua ajustado a pH 7 se agregaron 3 moles de solución de trimetilamina. Se agitó la mezcla de reacción durante 1 hora a temperatura ambiente y luego se agregaron 30 partes de NaOH 10N y se calentó la solución a 70-80°C durante 30 minutos. Se enfrió la solución y se aisló el producto de manera similar al ejemplo 1.

Ejemplo 4

Una pieza de algodón no mercerizado se empapó con una almohadilla acuosa de un licor que contiene:

Colorante del ejemplo 1	25	g/l
Diciandiamida	30	g/l
Acido fosfórico	1,5	g/l
Amoniaco para ajustar el pH a	5,5	

Se secó el material (2 minutos a 110°C) y se horneó durante 1 minuto a 210°C. El colorante no fijado se lavó por enjuague en agua fría (2 minutos), se enjuagó en agua caliente (60°C durante 2 minutos), se lavó con jabón durante 10 minutos a ebullición en solución acuosa de Synperonic BD (0,5 g/l) y finalmente se enjuagó en agua fría para separar el detergente antes de secarlo. La tela se coloreó con tonalidad naranja.

Se obtuvieron resultados similares con algodón no mercerizado o con una porción de algodón de una mezcla de 1:1 de algodón/tereftalato de polietileno o usando el colorante del ejemplo 2 ó 3 en lugar del usado en el ejemplo 1.

Se obtuvieron tinturas similares reemplazando el horneado a 200°C durante 1 minuto por cualquiera de los siguientes:

(a) Horneado durante 5 minutos a 160°C.

(b) Horneado durante 3 minutos a 180°C.

(c) Sometiéndolo a vapor a altas temperaturas.

(viz. 30 segundos a 200°C).

Ejemplo 5

5 Se prepararon teñidos de color naranja similares usando los métodos descritos en el ejemplo 4, pero usando un licor para empapar que había sido elaborado disolviendo el colorante y la diciandiamida en agua, agregándole ácido fosfórico hasta que el pH llegó a 2,0, y luego ajustando el pH a 5,5 con amoníaco.

Ejemplo 6

10 Se repitieron los teñidos tal como en el ejemplo 4 y 5 pero usando cianamida (30 g/l) en lugar de diciandiamida.

Ejemplo 7

15 Se obtuvieron teñidos de un material mezcla (50:50) de tereftalato de polietileno/algodón en empapando el material a través de un licor de empapado elaborado tal como en el ejemplo 4 pero que contenía también

- ya sea (a) Dispersol Rubí C-B líquido
o (b) Dispersol Amarillo C-5G líquido
o (c) Dispersol Azul marino C-2R líquido
20 o (d) Dispersol Naranja C-B líquido

secando durante 2 minutos a 110°C y ya sea horneando durante 1 minuto a 210°C o sometiéndolo a vapor durante 30 segundos a 200°C.

25 En el caso (d), la mezcla se tiñó en una tonalidad naranja.

En otros casos, el material se tiñó en forma entrecruzada, coloreándose el algodón de color naranja mientras que el poliéster se coloreó ya sea:

- (a) violeta rojizo mate
30 (b) amarillo

(c) azul mate.

Ejemplo 8

Se mezclaron 19,2 partes de ácido 2-naftilamina-3,6,8-trisulfónico en 100 partes de agua con 5 ml de HCl 10N. Se enfrió la suspensión a 0-5°C y se agregaron gota a gota en el término de 10 minutos 3,45 partes de nitrito de sodio en 20 partes de agua fría. Después de 10 minutos más, se destruyó el exceso de nitrito con ácido sulfámico y se elevó el pH a 4,0 por adición de solución NH₃ 0,88.

Se diluyeron 11,7 partes de m-ureido anilina en 100 partes de agua y 5 ml de HCl 10N. Se agregó la suspensión a la solución diazoica preparada anteriormente en un período de 10 minutos, manteniendo un pH de 4-4,5 por adición de solución NH₃ 0,88. Se agitó la mezcla de reacción durante 1 hora a 0-5°C antes de elevar el pH a 7,0 con solución de NH₃ 0,88.

Se disolvieron 9,65 partes de cloruro cianúrico en 40 partes de acetona y se virtió la solución en 50 partes de hielo. La suspensión resultante se agregó a la solución de la base de teñido preparada anteriormente y se mantuvo el pH alrededor de 3-4 con solución NH₃ 0,88. Después de 30 minutos se elevó el pH a 7,0 y se calentó la solución a 35°C. A esta solución caliente se agregó una solución de 12,7 partes de ácido 2-amino-4-fosfonofenilsulfónico en 30 partes de agua a pH 7. El pH de la mezcla de reacción se mantuvo a 7,0 por adición de solución 0,88 NH₃, y se continuó la reacción hasta que la cantidad teórica de ácido se completó. El colorante puede precipitarse por adición de 20% en peso/volumen de NH₄Cl o el licor puede usarse directamente para el teñido.

El colorante puede usarse para colorear materiales textiles de celulosa mediante procedimientos tales como el indica-

do en el ejemplo 4.

Ejemplo 9

5 Siguiendo el procedimiento del ejemplo 1, se hicieron reaccionar 4,06 partes de cloruro cianúrico con 31,3 partes del colorante de trifendioxacina de peso equivalente 1567 producido por condensación de 2,5-dicloro-3,6-bis[4'-(4"-amino-3-sulfofenilamino)-3'-sulfofenilamino]-1,4-benzoquinona en óleo al 20 % a 40°C (se cree que este producto es una mezcla de 6,13
10 dicloro-3,10-bis-[4'-amino-3'-sulfofenilamino]-4,11-disulfo-trifendioxacina y compuestos similares adicionalmente sulfonados en una o ambas posiciones 6'). El intermediario de diclorotriacínilo resultante se hace luego reaccionar con 4,4 partes de ácido m-aminobencenfosfónico tal como en el ejemplo 1 para
15 dar un colorante azul brillante que puede aplicarse a la celulosa mediante procedimientos tales como los indicados en el ejemplo 4.

Ejemplo 10

20 Siguiendo el procedimiento del ejemplo 1, se hicieron reaccionar 5,1 partes de cloruro cianúrico con 13,95 partes de una sal de monosodio de ácido 4-(4"-N-metilaminofenilazo)-4'-nitroestilbeno-2,2'-disulfónico. Después de separar por filtración el cloruro cianúrico no reaccionado se hace reaccionar el intermediario diclorotriacínilo con 4,76 partes de ácido m-
25 aminobencenfosfónico y se aísla el colorante resultante tal como se describe en el ejemplo 1.

Este colorante puede usarse para colorear celulosa amarilla mediante procedimientos tales como el indicado en el ejemplo 4.

Ejemplo 11

30 Se disolvieron 18,4 partes de cloruro cianúrico en 100

partes de acetona y se vertieron en una mezcla de 120 partes de hielo triturado y 120 partes de agua con agitación vigorosa. A la suspensión resultante se agregó una solución de 75 partes de ácido 4[4'-(2",5",7"-trisulfonaft-1"-ilazo)-naft-1'-ilazo]naftilamina-6-sulfónico en 700 partes de agua que había sido ajustada a pH 7 y enfriada por debajo de 5°C. Durante la adición, se mantuvo la temperatura por debajo de 5°C y se dejó descender el pH a 4 donde se lo mantuvo por adición progresiva de solución de amoníaco.

Cuando se completó la condensación, se agregaron 18,7 partes de ácido 3-amino-4-metilfenilfosfónico en 200 partes de agua a pH 6 y se calentó la mezcla a 35°C. Se mantuvo el pH a 4-5 durante esta segunda condensación que se estimó completa después de una hora. Se recuperó el producto agregando cloruro de amonio a la solución hasta que se precipitó el producto. Alternativamente, el licor obtenido por reacción podía usarse directamente para elaborar licores de empapado tal como se describe en el ejemplo 4 a 7, para la coloración de materiales de celulosa en tonalidades marrón-rojizo.

Ejemplo 12

A un licor obtenido por la reacción indicada en el ejemplo 11 se agregaron 35 partes de ácido nicotínico. Se ajustó la mezcla resultante a pH 7 con solución de amoníaco y se calentó a 80-85°C durante 4-8 horas. Se enfrió la solución y se aisló el producto como sal de amonio tal como en el ejemplo 11. Colorea materiales celulósicos en tonalidades marrón-rojizas.

Ejemplo 13

A un licor obtenido por las reacciones indicadas en el ejemplo 11 se agregaron 30 partes de beta-hidroxietilamina y se calentó la mezcla resultante a 80°C durante 10 horas. Se

enfrió la solución y se aisló el producto como sal de amonio tal como se describe en el ejemplo 11. Colorea materiales celulósicos en tonalidades marrón-rojizas.

Ejemplo 14

5 A un licor obtenido mediante las reacciones descriptas en el ejemplo 11 se agregaron 20 partes de solución de amoníaco concentrada y se calentó la mezcla resultante a 80°C durante 10 horas. Se enfrió la solución y se aisló el producto como sal de amonio tal como se describe en el ejemplo 11. Tiñe
10 materiales celulósicos en tonalidades marrón-rojizo.

Ejemplo 15

Se disolvieron 18 partes de 2-metoxi-4,6-dicloro-g-triacina en 100 partes de acetona y se vertieron sobre una mezcla de 120 partes de hielo triturado y 120 partes de agua con agitación vigorosa. A la suspensión resultante se agregó una solución de 80 partes del complejo de cobre de ácido 6-amino-1-hidroxi-2-(4'-(2",5"-disulfofenilazo)-2'-hidroxi-5'-metilfenil-azo)naftalen-3,5-disulfónico en 700 partes de agua a pH 7. Se agitó la mezcla a 25°C y se mantuvo el pH a 6-7 por adición de
15 solución NaOH.
20

Una vez completada la condensación, se ajustó la solución a pH 9 con NaOH y agregaron 14 partes de ácido 3-amino-propán-fosfónico en 50 partes de agua a pH 9. Se agitó la mezcla a 80-85°C durante 8 horas mientras se mantuvo el pH a 9 con solución
25 NaOH. Se precipitó el producto de una solución por adición de cloruro de amonio, en cuyo caso se filtró y secó el precipitado, o la solución colorante puede usarse directamente para hacer licores para empapado tal como en los ejemplos 4 a 7. Tiñe materiales de celulosa en tonalidades azul-rojizo mate.

30 Ejemplo 16

A una solución obtenida tal como se describe en el párrafo uno del ejemplo 15 se agregó una solución de 17,3 partes de ácido p-aminofenilfosfónico en 70 partes de agua a pH 6. Se agitó la mezcla de reacción a 80-85°C durante 10 horas mientras se mantuvo el pH a 5-6 por adición de solución de amoníaco. Se enfrió la solución y se aisló el producto como sal de amonio tal como se describe en el ejemplo 15 o puede usarse directamente para elaborar licores de empapado tal como en los ejemplos 4 a 7. Tiñe materiales celulósicos en tonalidades azul-rojizo mate.

Ejemplo 17

Se disolvieron 13,5 partes de fluoruro cianúrico en 80 partes de acetona y se pasaron a una solución agitada de 45 partes de ácido 6-amino-1-hidroxi-2-(4'-metoxi-2'-sulfofenilazo)naftalen-3-sulfónico en 500 partes de agua que había sido ajustada a pH 6 y enfriada por debajo de 5°C. Durante la adición se mantuvo el pH a 4-6 con solución NaOH y la temperatura por debajo de 5°C.

Una vez completada la condensación se agregó una solución de 18,7 partes de ácido p-aminobencilfosfónico en 200 partes de agua a pH 6 a la mezcla de reacción que se agitó luego a 35°C durante 1 hora mientras se mantenía el pH a 6 por adición de solución NaOH. Se enfrió la solución y se precipitó el producto como sal de amonio por adición del cloruro de amonio, o puede usarse directamente la solución para elaborar licores de empapado para la coloración de textiles celulósicos en tonalidades de un rojo-amarillento brillante, mediante los métodos de los ejemplos 4 a 7.

Ejemplo 18

A una solución del colorante obtenido por las reacciones

descriptas en el ejemplo 17, se agregaron 17 partes de morfina y se calentó la mezcla a 80°C durante 10 horas. Se enfrió la solución y el producto se aisló o se usó tal como se describe en el ejemplo 17 para la coloración de textiles celulósicos en tonalidades rojo-amarillento brillantes.

Ejemplo 19

Se disolvieron 32 partes de bromuro cianúrico en 100 partes de acetona y se agregaron a una mezcla de 120 partes de hielo triturado y 120 partes de agua con agitación vigorosa. A la suspensión resultante se agregó una solución de 80 partes del complejo de cobre de ácido 6-amino-1-hidroxi-2-(4'(2",5"-disulfofenilazo)-2'-hidroxi-5'-metilfenilazo)naftalen-3,5-disulfónico en 700 partes de agua a pH 6 y a 0-5°C. Durante la adición, se mantuvo la temperatura por debajo de 5°C y se dejó bajar el pH hasta 4 donde se mantuvo por adición progresiva de solución de amoníaco. Una vez completada la condensación, se agregaron 21 partes de ácido 3-amino-4-metoxifenilfosfónico en 200 partes de agua a pH 6 y se calentó la mezcla a 35°C. Se mantuvo el pH a 4-5 durante esta segunda condensación que se completó esencialmente después de una hora. Se recuperó el producto como sal de amonio agregándole cloruro de amonio a la solución hasta que precipitó el producto. Alternativamente, el licor de reacción se usó para preparar licores de empapado para la coloración de textiles celulósicos en tonalidades azul-rojizo mate mediante los métodos descriptos en los ejemplos 4 a 7.

Ejemplo 20

Se preparó una suspensión de bromuro cianúrico tal como se describe en el ejemplo 19. Se agregó a la suspensión una solución de 18,5 partes de ácido N-metil-3-aminofenilfosfónico

en 200 partes de agua a pH 6 y 0-5°C. Durante la adición se mantuvo la temperatura por debajo de 5°C y se dejó bajar el pH a 4, donde se lo mantuvo por adición progresiva de solución de amoníaco. Una vez completada la condensación se agregaron 50 partes de sal monosódica de ácido 4-(4"-N-metilaminofenilazo)-4'-nitroestilbeno-2,2'-disulfónico en 500 partes de agua a pH 6 y se calentó la mezcla a 40°C. Se mantuvo el pH a 4-5 durante la segunda condensación, que se completó esencialmente después de una hora. Se aisló el producto tal como se describe en el ejemplo 1. Tiñe materiales textiles celulósicos en tonalidades amarillo-rojizo.

Ejemplo 21

Se disolvieron 13,5 partes de fluoruro cianúrico en 80 partes de acetona y se pasaron a una solución agitada de 25 partes de ácido 2-amino-4-fosfonofenil sulfónico en 200 partes de agua a pH 6 y a 0-5°C. Durante la adición, se mantuvo el pH a 4 con solución de amoníaco y se mantuvo la temperatura por debajo de 5°C.

Una vez completada la condensación, se agregaron 48 partes de ácido 1-amino-4-(4'-metilaminoanilino)antraquinona-2,3'-disulfónico en 600 partes de agua a pH 6 y se agitó la mezcla de reacción a 40°C durante 1 hora manteniendo el pH a 6 por adición de solución de NaOH. Se enfrió la solución y se aisló el producto tal como se describe en el ejemplo 1. Colorea materiales textiles celulósicos en tonalidades azul-rojizo brillante.

Ejemplo 22

Se disolvieron 18 partes de 2-metoxi-4,6-dicloro-s-triacina en 100 partes de acetona y se virtió en una mezcla de 120 partes de hielo triturado y 120 partes de agua con agitación

vigorosa. A la suspensión resultante se agregó una solución de 20 partes de ácido 3-amino-4-metoxifenilfosfónico en 200 partes de agua a pH 4. Se agitó la mezcla a 25°C y se mantuvo el pH a pH 4 por adición de solución de amoníaco. Una vez completada la condensación, se agregaron 80 partes del complejo de cobre de ácido 6-amino-1-hidroxi-2-[4'-(2",5"-disulfofenilazo)-2'-hidroxi-5'-metilfenilazo]naftalen-3,5-disulfónico en 200 partes de agua a pH 4 y se calentó la mezcla de reacción a 80-85°C durante 8 horas mientras se mantuvo el pH a 4 con solución de amoníaco. Se aisló el producto tal como se describe en el ejemplo 1. Colorea materiales celulósicos en tonalidades azul-rojizo mate.

Ejemplo 23

A una solución de 23 partes de ácido 8-amino-1-hidroxi-2-[5'-(dicloro-s-triacinilamino)-2'-sulfofenilazo]-7-(2",5"-disulfofenilazo)-3,6-naftaleno disulfónico en 1000 partes de agua a pH 6 se agregó una solución de 17,3 partes de ácido sulfanílico en 150 partes de agua a pH 6 y se calentó la mezcla a 35-40°C. Se mantuvo el pH a 5,5 a 6,5 con solución de NaOH y se estimó que la condensación estaba completa después de una hora, en cuyo tiempo se ajustó el pH a 3.

Se agregaron 14 partes de ácido 3-aminopropanfosfónico a la mezcla en 100 partes de agua a pH 9. Se mantuvo la mezcla resultante a 80-90°C y a pH 9 durante 8 horas y se aisló el producto después de enfriamiento por precipitación con cloruro de amonio. Colorea materiales textiles celulósicos en tonalidades verde-azulado profundo.

Ejemplo 24

A una suspensión de cloruro cianúrico preparada tal como se describe en el ejemplo 1 se agregaron 25 partes de ácido 2-

amino-4-fosfonofenilsulfónico en 200 ml de agua a pH y a 0-5° C. Durante la adición se mantuvo el pH a 4 con solución de amoníaco.

Una vez completada la condensación, se agregaron 47 partes de ácido 1-amino-4-(4'-metilaminoanilino)antraquinona-2,3'-disulfónico en 500 partes de agua a pH 6 y se calentó la mezcla de reacción a 40°C. Se dejó bajar el pH a 4 mientras se lo mantenía con solución de amoníaco. La condensación se consideró esencialmente completa después de una hora y se aisló el producto como sal de amonio por precipitación con cloruro de amonio. Puede usarse con los métodos de los ejemplos 4 a 7 para la coloración de fibras celulósicas en tonalidades azul-rojizo brillante.

Ejemplo 25

A un licor obtenido por las reacciones descritas en el ejemplo 24 se agregaron 20 partes de solución de amoníaco concentrada y se calentó la mezcla a 80-90°C durante 8 horas. Se aisló el producto como sal de amonio tal como se describe en el ejemplo 24, y se colorearon materiales celulósicos en tonalidades similares.

Ejemplo 26

Al intermediario del colorante diclorotriacínilo del ejemplo 11 se agregaron 20 partes de una solución al 20% de etilamina en agua y se calentó la mezcla a 40°C. Se mantuvo el pH a 6-7 con solución de NaOH, completándose esencialmente la condensación después de una hora.

Se agregaron al licor 25 partes de ácido 2-amino-4-fosfonofenilsulfónico en 200 partes de agua a pH 6. Se calentó la mezcla a 80-90°C durante 7 horas y se aisló el producto, después de enfriamiento, por precipitación con cloruro de amonio.

Ejemplo 27

A una suspensión de cloruro cianúrico preparada tal como en el ejemplo 1 se agregaron 17 partes de ácido ortanílico en 150 partes de agua a pH 6 y a 0-5°C. Durante la adición, se mantuvo el pH a 6-7 con solución de soda cáustica y la temperatura a 0-5°C.

Una vez completada la condensación, se agregaron 47 partes de ácido 1-amino-4-(4'-metilaminoanilino)antraquinona-2,3'-disulfónico en 500 partes de agua a pH 6 y se calentó la mezcla a 40°C. Se mantuvo el pH a 6-7 con solución NaOH durante 1 hora, una vez completada la condensación. Luego se agregaron 20 partes de ácido 3-amino-4-metoxifenilfosfónico en 200 partes de agua a pH 6 y se calentó la mezcla de reacción a 80-90°C y pH 6 durante 8 horas. Después de enfriamiento, se aisló el producto por precipitación con cloruro de amonio. Puede usarse para la coloración de fibras celulósicas en tonalidades azul-rojizo brillante.

Ejemplo 28

A una suspensión de cloruro cianúrico preparada tal como en el ejemplo 1 se agregaron 17 partes de ácido ortanílico en 150 ml de agua a pH 6 y a 0-5°C. Durante la adición, se mantuvo el pH a 6-7 con solución de soda cáustica y la temperatura a 0-5°C.

Una vez completada la condensación, se agregaron 28 partes de ácido N-metil-2-amino-4-fosfonofenilsulfónico en 150 partes de agua a pH 6 y la mezcla se calentó a 40°C. Durante esta segunda condensación el pH se dejó bajar a 4 y se lo mantuvo con solución de amoníaco hasta que la condensación se completó después de aproximadamente una hora.

A la solución resultante se agregaron 47 partes de ácido

1-amino-4-(4'-metilaminoanilino)antraquinona-2,3'-disulfónico y se mantuvo la mezcla a 80-90°C y pH 6 durante 10 horas. Después de enfriamiento, el producto pudo ser aislado por precipitación con cloruro de amonio.

5 Ejemplo 29

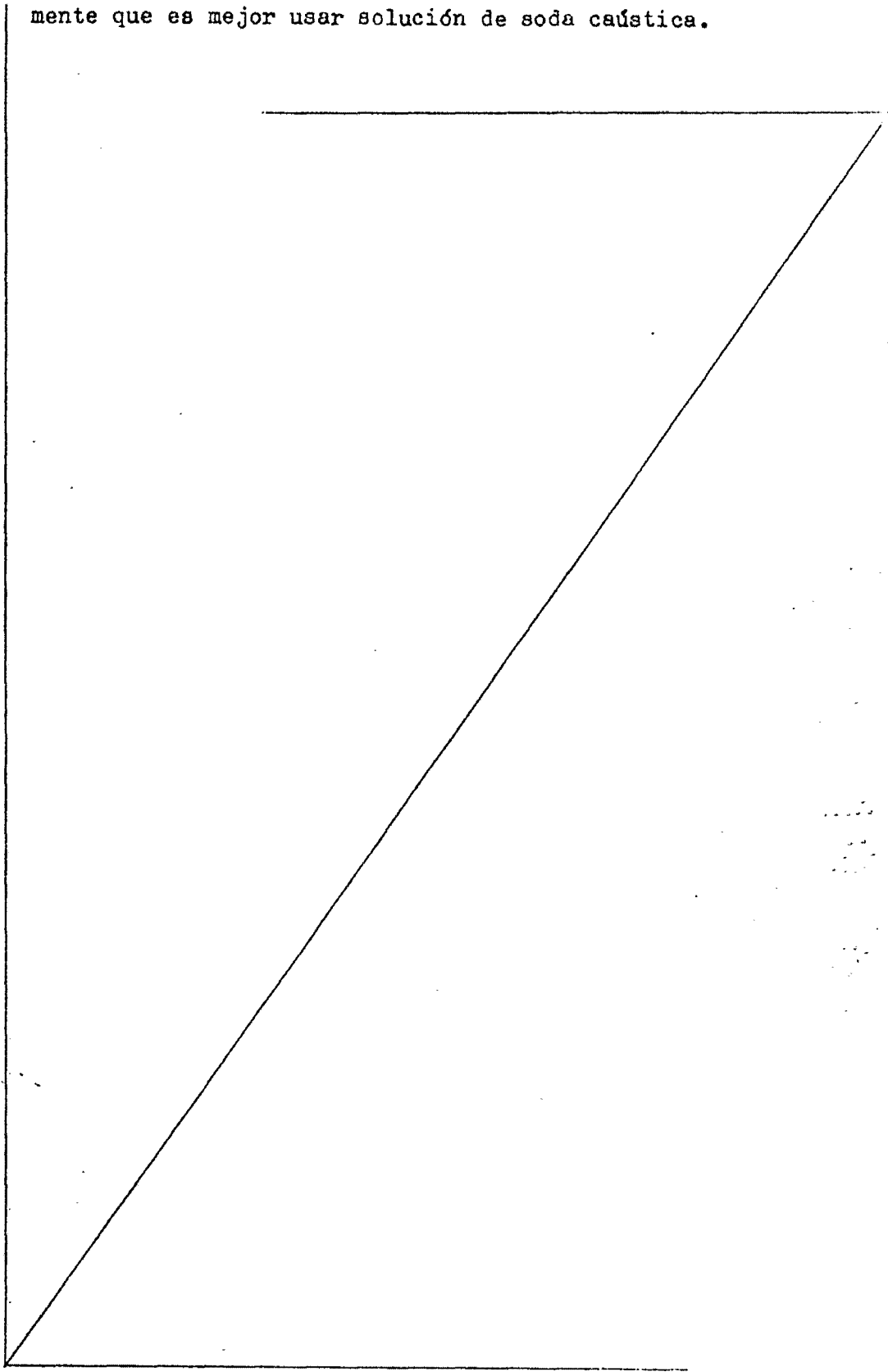
30 partes del producto obtenido por el procedimiento descrito en el ejemplo 24 se disolvieron en 300 partes de solución cáustica 1N con agitación. Se agregaron a la solución agitada 5 partes de trimetilamina y se agitó la solución resultante durante una noche. Se acidificó la solución con HCl 10N a pH 1,5 y precipitó el producto como sal de amonio con cloruro de amonio. Puede usarse en los métodos de los ejemplos 4 a 7 para la coloración de fibras celulósicas en tonalidades azul-rojizo brillante.

15 Una cantidad de otros colorantes se prepararon por los métodos descritos en los ejemplos 1 a 29. Esencialmente 1,0-1,1 equivalente de haluro cianúrico ó 2-metoxi-4,6-dicloro-g-triacina se condensaron, en el orden que resultara más conveniente con (1) un equivalente de un colorante que contiene un grupo amino acilable y (2) un equivalente de un ácido aminoaril- o aminoalquil fosfónico y (3) opcionalmente con un equivalente de una amina primaria o secundaria o amoníaco. Alternativamente, en lugar de (3), el tercer átomo de halógeno puede convertirse a un grupo amonio cuaternario por calentamiento con 1-6 equivalentes de una amina terciaria o convertirse a hidroxilo por calentamiento con solución de soda cáustica.

25 Al condensar con ácidos aminoarilfosfónicos, el ácido liberado puede neutralizarse igualmente bien usando ya sea solución de amoníaco o solución de soda cáustica, pero para condensaciones con ácido aminoalquilfosfónico se ha hallado general-

30

mente que es mejor usar solución de soda cáustica.



Ejemplo Nº	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{N} - \text{R} - \\ \diagup \\ \text{R}_1 \end{array}$	Colorante	R ₂	Tonalidad
30	<u>m</u> -aminofenilo	ácido 1-amino-4-(4'-aminoanilino)antraquinona-2,3'-disulfónico	cloro	azul
31	"	ácido 1-amino-4-(4'-metilaminoanilino)antraquinona-2,3'-disulfónico	"	azul-rojizo
32	"	"	metoxi	"
33	"	"	beta-hidroxi-etilamino	"
34	<u>p</u> -aminofenilo	"	cloro	"
35	5-aminonaft-2-ilo	"	"	"
36	3-aminopropilo	"	"	"
37	N-metil-3-amino fenilo	"	metoxi	"
38	<u>p</u> -aminobencilo	"	"	"
39	3-amino-4-metoxifenilo	"	cloro	"
40	N-metil-3-amino-4-metoxifenilo	"	"	"
41	"	"	piridinico	"
42	3-amino-4-metilfenilo	ácido 1-amino-4-(3'-amino-2',4',6'-trimetil-anilino)antraquinona-2,5-disulfónico	cloro	azul-rojizo
43	2-aminoetilo	"	"	"
44	3-aminopropilo	"	"	"
45	<u>m</u> -aminofenilo	"	"	"

Ejemplo Nº	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{N} - \text{R} - \\ / \quad \backslash \\ \text{R}_1 \end{array}$	Colorante	R ₂	Tonalidad
46	<u>m</u> -aminofenilo	Ácido 1-amino-4-(3'-amino-2',4',6'-trimetil-anilino)antraquinona-2,5-disulfónico	hidroxi	azul-rojizo
47	"	"	fluoro	"
48	4-aminobutilo	"	"	"
49	"	"	cloro	"
50	"	"	morfolino	"
51	3-amino-4-sulfofenilo	Ácido 1-amino-4-(4'-aminoanilino)-antraquinona-2,3',5- y 2,3',8-trisulfónico (mezcla 1:1)	cloro	azul-verdoso
52	"	"	amino	"
53	N-metil-3-aminofenilo	Ácido 1-amino-4-(3'-aminoanilino)-antraquinona-2,4'-disulfónico	cloro	azul-rojizo
54	<u>m</u> -aminofenilo	Ácidos 1-amino-4-(4"-amino-2"-sulfofenilazo)-anilinoantraquinona-2,5- y 2,8-disulfónicos (mezcla 1:1)	bromo	azul
55	<u>m</u> -aminofenilo	Ácidos 1-amino-4-(4"-amino-2"-sulfofenilazo)-anilinoantraquinona-2,5- y 2,8-disulfónico (mezcla 1:1)	2-sulfoanilino	azul
56	"	Ácido 6-amino-1-hidroxi-2-(2'-sulfofenilazo)-naftalen-3-sulfónico	cloro	naranja
57	"	"	metoxi	"
58	"	"	fluoro	"
59	"	"	bis(beta-hidroxi-etil)amino	"
60	<u>p</u> -aminobencilo	"	cloro	"

61	3-amino-4-metoxifenilo	ácido 6-amino-1-hidroxi-2-(2'-sulfofenilazo)-naftalen-3-sulfónico	cloro	Naranja
62	3-aminopropilo	ácido 8-amino-1-hidroxi-2-(2'-sulfofenilazo)-naftalen-3,6-disulfónico	cloro	rojo
63	4-aminobutilo	"	metoxi	"
64	<u>m</u> -aminofenilo	"	cloro	"
65	"	"	dietilamino	"
66	"	"	piridinio	"
67	"	"	3-carboxipiridinio	"
68	<u>m</u> -aminofenilo	ácido 7-amino-2-(2',5'-disulfofenilazo)-1-hidroxi-naftalen-3-sulfónico	cloro	naranja
69	"	ácido 7-metilamino-2-(2'-sulfofenilazo)-1-hidroxi-naftalen-3-sulfónico	"	"
70	"	ácido 7-metilamino-2-(4'-metoxi-2'-sulfofenilazo)-1-hidroxi-naftalen-3-sulfónico	"	rojo-amari-llento
71	"	"	piperidino	"
72	"	"	morfolino	"
73	3-amino-4-sulfofenilo	"	cloro	"
74	"	"	fluoro	"
75	"	"	3-sulfoanilino	"
76	<u>p</u> -aminofenilo	"	metoxi	"
77	<u>m</u> -aminofenilo	ácido 8-(3'-aminobenzoil-amino)-1-hidroxi-2-(2'-sulfofenilazo)naftalen-3,6-disulfónico	cloro	rojo

78	<u>m</u> -aminofenilo	ácido 8-amino-1-hidroxi-2,2'-azonaftalen-1',3,5',6-tetrasulfónico	cloro	rojo-azulado
79	"	ácido 6-amino-1-hidroxi-2-(4'-acetilamino-2'-sulfofenilazo)naftalen-3-sulfónico	"	naranja
80	N-metil-3-aminofenilo	ácido 6-metilamino-1-hidroxi-2-(4'-metoxi-2'-sulfofenilazo)naftalen-3-sulfónico	"	rojo
81	4-aminobutilo	"	beta-hidroxietilamino	"
82	"	"	cloro	"
83	<u>m</u> -aminofenilo	"	"	"
84	"	"	hidroxi	"
85	"	"	ciclohexilamino	"
86	"	ácido 8-amino-1-hidroxi-2-fenilazo-naftalen-3,6-disulfónico	cloro	rojo-azulado
87	"	"	ciclohexilamino	"
88	"	"	hidroxi	"
89	<u>p</u> -aminofenilo	"	cloro	"
90	"	"	3-carboxipiridinio	"
91	<u>m</u> -aminofenilo	ácido 8-amino-1-hidroxi-2,2'-azonaftalen-1',3,6-trisulfónico	cloro	rojo-azulado
92	"	"	3-sulfonilino	"
93	"	"	piridinio	"
94	"	"	fluoro	"
95	2-aminoetilo	"	cloro	"

96	2-aminoetilo	ácido 8-amino-1-hidroxi-2,2'-azonaftalen-1',3,6-trisulfónico	beta-hidroxi-etilamino	rojo-azulado
97	5-aminonaft-2-ilo	ácido 6-amino-1-hidroxi-2-(4'-metoxi-2'-sulfofenilazo)naftalen-3-sulfónico	metoxi	rojo-amarillento
98	m-aminofenilo	"	cloro	"
99	"	"	2,5-disulfonilino	"
100	"	"	metoxi	"
101	"	ácido 8-amino-1-hidroxi-2,2'-azonaftalen-1',3,5'-trisulfónico	fluoro	rojo-azulado
102	"	ácido 6-amino-1-hidroxi-2,2'-azonaftalen-1',3,5'-trisulfónico	cloro	naranja
103	m-aminofenilo	ácido 6-metilamino-1-hidroxi-2,2'-azonaftalen-1',3,5'-trisulfónico	metoxi	naranja
104	"	"	fluoro	"
105	3-amino-4-metilfenilo	"	cloro	"
106	"	"	piridinio	"
107	m-aminofenilo	ácido 7-amino-1-hidroxi-2,2'-azonaftalen-1',3-disulfónico	cloro	"
108	"	ácido 8-amino-1-hidroxi-2-(4'-hidroxi-3'-carboxifenilazo)naftalen-3,6-disulfónico	"	rojo
109	"	ácido 6-amino-1-hidroxi-2-(4'-hidroxi-3'-carboxifenilazo)-naftalen-3,5-disulfónico	"	naranja
110	"	"	amino	"
111	"	"	bromo	"

112	m-aminofenilo	ácido 5-amino-1-hidroxi-2-(4'-hidroxi-3'-carbóxifenilazo)-naftalen-3,5-disulfónico	4-sulfoanilino	naranja
113	"	4,4'-bis(8"-amino-1"-hidroxi-3",6"-disulfo-2"-naftilazo)-3,3'-dimetoxidifenilo	cloro	marrón
114	"	ácido 6-amino-1-hidroxi-2-(4'-(2"-sulfofenilazo)-2'-metoxi-5'-metilfenilazo)-naftalen-3,5-disulfónico	"	"
115	"	ácido 8-amino-1-hidroxi-2-(4'-(2"-sulfofenilazo)-2'-metoxi-5'-metilfenilazo)-naftalen-3,6-disulfónico	"	marrón-rojizo
116	3-amino-4-metilfenilo	"	"	"
117	3-amino-4-metoxifenilo	"	"	"
118	p-aminobencilo	"	"	"
119	"	"	piridinio	"
120	3-aminopropilo	"	cloro	"
121	"	"	ciclohexil amino	"
122	3-amino-4-sulfofenilo	"	amino	"
123	"	"	etilamino	"
124	N-metil-3-aminofenilo	"	bromo	"
125	m-aminofenilo	ácido 2-(4'-amino-2'-acetilaminofenilazo)-naftalen-5,7-disulfónico	cloro	amarillo-rojizo
126	"	ácido 2-(4'-amino-2'-ureidofenilazo)-naftalen-3,6,8-trisulfónico	"	"

127	<u>m</u> -aminofenilo	ácido 2-(4'-amino-2'-urei dofenilazo)-naftalen-3,6, 8-trisulfónico	metoxi	amarillo-ro- jizo
128	3-amino-4-sulfo- fenilo	"	cloro	"
129	"	"	morfolino	"
130	<u>m</u> -aminofenilo	ácido 2-(4'-amino-2'-me- tilfenilazo)-naftalen- 4,8-disulfónico	cloro	"
131	"	"	3-carboxi- piridinio	"
132	<u>p</u> -aminobencilo	"	cloro	"
133	"	"	3-sulfoa- nilino	"
134	4-aminobutilo	"	metoxi	"
135	<u>m</u> -aminofenilo	ácido 4-nitro-4'-(4"-me- tilaminofenilazo)etil- beno-2,2'-disulfónico	cloro	"
136	"	"	fluoro	"
137	"	"	morfolino	"
138	2-aminoetilo	"	cloro	"
139	"	"	piridinio	"
140	<u>p</u> -aminofenilo	"	metoxi	"
141	<u>m</u> -aminofenilo	ácido 4-nitro-4'-(4"-ami- no-2"-metil-5"-metoxife- nilazo)etilbeno-2,2-di- sulfónico	cloro	"
142	"	ácido 2-(4'-amino-2'-ace- tilaminofenilazo)nafta- len-4,8-disulfónico	"	"
143	"	ácido 4-amino-2-metilazo bencen-2',5'-disulfónico	"	"
144	"	ácido 4- / 4'-(2",5"-di- sulfofenilazo)-2',5'-di- metilfenilazo /-1-naftil- amina-8-sulfónico	"	marrón

145	<u>m</u> -aminofenilo	ácido 4- / 4'-(2",5"-disulfofenilazo)-2',5'-dimetilfenilazo / 1-naftilamina-8-sulfónico	piridinio	marrón
146	4-aminobutilo	"	cloro	"
147	<u>m</u> -aminofenilo	ácido 4- / 4'-(2",5",7"-trisulfonaft-1"-ilazo)-2',5'-dimetilfenilazo / 1-naftilamina-6-sulfónico	"	"
148	"	"	3-sulfoanilino	"
149	3-amino-4-metoxifenilo	ácido 4- / 4'-(2",5",7"-trisulfonaft-1"-ilazo)-2',5'-dimetilfenilazo / 1-naftilamina-6-sulfónico	metoxi	"
150	<u>m</u> -aminofenilo	ácido 4- / 4'-(2",5",7"-trisulfonaft-1"-ilazo)-2',5'-dimetilfenilazo / 1-naftilamina-7-sulfónico	cloro	"
151	"	"	beta-hidroxi-etilamino	"
152	N-metil-3-aminofenilo	"	cloro	"
153	<u>m</u> -aminofenilo	ácido 4- / 4'-(2",5",7"-trisulfonaft-1"-ilazo)naft-1'-ilazo / 1-naftilamina-6-sulfónico	"	"
154	"	"	3-carboxipiridinio	"
155	3-aminopropilo	"	cloro	"
156	5-aminonaft-2-ilo	ácido 4- / 4'-(2",5"-disulfofenilazo)-6'-sulfonaft-1-ilazo / 1-naftilamina-8-sulfónico	"	"
157	"	"	dietilamino	"
158	<u>m</u> -aminofenilo	"	cloro	"
159	"	"	metoxi	"

160	m-aminofenilo	ácido 4-(4'-(4"-sulfofenilazo)-2'-sulfofenilazo)-1-naftilamina-6-sulfónico	cloro	marrón
161	"	"	hidroxi	"
162	3-amino-4-metilfenilo	"	metoxi	"
163	1-amino-4-metilfenilo	"	cloro	"
164	"	"	fluoro	"
165	m-aminofenilo	"	amino	"
166	"	"	bromo	"
167	"	"	2-sulfoanilino	"
168	"	1-(2',5'-dicloro-4'-sulfofenil)-3-metil-4-(3"-amino-4"-sulfofenilazo)-5-pirazolona	cloro	amarillo-verdoso
169	"	1-(4'-sulfofenil)-3-carboxi-4-(4"-amino-2"-sulfofenilazo)-5-pirazolona	"	amarillo-rojizo
170	"	1-(2'-metil-5'-sulfofenil)-3-metil-4-(4"-amino-3"-sulfofenilazo)-5-pirazolona	fluoro	"
171	"	1-(2'-sulfofenil)-3-metil-4-(3"-amino-4"-sulfofenilazo)-5-pirazolona	cloro	amarillo-verdoso
172	"	ácido 4-amino-4'-(3"-metil-1"-fenil-4"-pirazol-5"-onilazo)etilbeno-2,2'-disulfónico	cloro	amarillo
173	"	ácido 4-amino-4'-(2"-hidroxi-3",6"-disulfo-1"-naftilazo)etilbeno-2,2'-disulfónico	"	amarillo-rojizo
174	"	ácido 8-acetilamino-1-hidroxi-2-(3'-amino-4'-sulfofenilazo)naftalen-3,6-disulfónico	"	rojo

175	5-aminonaft-2-ilo	ácido 8-acetilamino-1-hidroxi-2-(3'-amino-4'-sulfofenilazo)naftalen-3,6-disulfónico	cloro	rojo
176	3-amino-4-sulfofenilo	"	"	"
177	"	"	piridinio	"
178	"	"	metoxi	"
179	"	"	bromo	"
180	m-aminofenilo	ácido 7-(3'-sulfofenilamino)-1-hidroxi-2-(4'-amino-2'-carboxifenilazo)naftalen-3-sulfónico	cloro	naranja-marrón
181	"	ácido 8-fenilamino-1-hidroxi-2-(4'-amino-2'-sulfofenilazo)naftalen-3,6-disulfónico	"	rojo-azulado
182	"	ácido 6-acetilamino-1-hidroxi-2-(5'-amino-2'-sulfofenilazo)naftalen-3-sulfónico	cloro	naranja
183	"	ácido 6-ureido-1-hidroxi-2-(5'-amino-2'-sulfofenilazo)-naftalen-3-sulfónico	cloro	"
184	"	ácido 8-benzoilamino-1-hidroxi-2-(5'-amino-2'-sulfofenilazo)naftalen-3,6-disulfónico	"	rojo
185	"	1-(4',8'-disulfonaft-2'-il)-3-metil-4-(5"-amino-2"-sulfofenilazo)-5-pirazolona	"	amarillo
186	"	1-(2'-sulfofenil)-3-carboxi-4-(5"-amino-2"-sulfofenilazo)-5-pirazolona	"	amarillo-verdoso
187	"	"	metoxi	"
188	4-aminobutilo	"	cloro	"
189	2-aminoetilo	"	"	"

190	2-aminoetilo	1-(2'-sulfofenil)-3-carboxi-4-(5"-amino-2"-sulfofenilazo)-5-pirazolona	2,5-disulfoanilino	Amarillo-verdoso
191	p-aminobencilo	"	cloro	"
192	p-aminofenilo	"	"	"
193	"	"	piperidino	"
194	m-aminofenilo	1-(2',5'-dicloro-4'-sulfofenil)-3-metil-4-(5"-amino-2"-sulfofenilazo)-5-pirazolona	cloro	"
195	"	"	bis(beta-hidroxi-etil)amino	"
196	3-amino-4-metilfenilo	"	cloro	"
197	"	"	beta-hidroxi-etil-amino	"
198	4-aminobutilo	"	cloro	"
199	3-aminopropilo	"	metoxi	"
200	3-amino-4-metoxifenilo	"	cloro	"
201	"	"	3-carboxipiridinico	"
202	"	"	4-sulfoanilino	"
203	"	"	bromo	"
204	N-metil-3-aminofenilo	ácido 4-(4'-(4",8"-disulfonaft-2"-ilazo)-6-sulfonaft-1'-ilazo / 1-naftil-amino-8-sulfónico	cloro	marrón
205	m-aminofenilo	1-(4'-sulfofenil)-3-carboxi-4-(5"-amino-2"-sulfofenilazo)-pirazolona	"	amarillo-verdoso
206	m-aminofenilo	1-etil-2-hidroxi-3-(5'-amino-2',4'-disulfofenilazo)-4-metil-5-carbamoil	"	"

207	m-aminofenilo	1-etil-2-hidroxi-3-(5'-amino-2',4'-disulfofenilazo)-4-metil-5-carbamoil-6-piridona	amino	amarillo-verdoso
208	"	1-(3'-aminofenil)-3-metil-4-(2',5'-disulfofenilazo)-5-pirazolona	cloro	amarillo
209	"	1-(3'-aminofenil)-3-carboxi-4-(2'-carboxi-4'-sulfofenilazo)-5-pirazolona	"	"
210	3-amino-4-sulfofenilo	"	"	"
211	"	"	3-sulfoanilino	"
212	5-aminonaft-2-ilo	"	cloro	"
213	4-aminobutilo	"	fluoro	"
214	p-aminobencilo	"	cloro	"
215	"	"	piridinio	"
216	N-metil-3-aminofenilo	"	cloro	"
217	4-aminobutilo	"	"	"
218	"	"	beta-hidroxi-etil-amino	"
219	p-aminofenilo	"	cloro	"
220	m-aminofenilo	ácido 4-amino-4'-[3'-metil-4''-(2'',5''-disulfofenilazo)-1''-pirazol-5''-onil]estilbeno-2,2'-disulfónico	"	"
221	"	1-(3'-aminofenil)-3-carboxi-4-[4''-(2'',5''-disulfofenilazo)-2''-metoxi-5''-metilfenilazo]-5-pirazolona	metoxi	rojo
222	2-aminoetilo	"	"	"
223	3-amino-4-metoxifenil	"	"	"

224	metoxifenil	1-(3'-aminofenil)-3-carboxi-4- $\sqrt{4}$ "-(2'',5''-disulfofenilazo)-2"-metoxi-5"-metilfenilazo $\sqrt{7}$ -5-pirazolona	fluoro	rojo
225	3-aminopropilo	"	cloro	"
226	3-amino-4-metilfenilo	"	"	"
227	<u>m</u> -aminofenilo	"	bromo	"
228	"	"	amino	"
229	"	"	etilamino	"
230	<u>m</u> -aminofenilo	El complejo de cobre de ácido 8-amino-1-hidroxi-2-(2'-hidroxi-3'-cloro-5'-sulfofenilazo)naftalen-3,6-disulfónico	cloro	azul-violeta
231	"	El complejo de cobre de ácido 6-amino-1-hidroxi-2-(2'-hidroxi-5'-sulfofenilazo)-naftalen-3-sulfónico	"	violeta
232	"	El complejo de cobre de ácido 6-amino-1-hidroxi-2-(2'-hidroxi-5'-sulfofenilazo)naftalen-3,5-disulfónico	"	violeta-rojizo
233	"	"	metoxi	"
234	3-amino-4-metilfenilo	"	cloro	"
235	"	"	ciclohexilamino	"
236	5-aminonaft-2-ilo	"	cloro	"
237	3-aminopropilo	"	"	"
238	"	"	piridinio	"
239	"	"	bromo	"
240	<u>m</u> -aminofenilo	El complejo de cobre de ácido 8-amino-1,1'-dihidroxi-2,2'-azonaftalen-3,4',6,8'-tetrasulfónico	cloro	azul-rojizo

241	<u>m</u> -aminofenilo	El complejo de cobre de ácido 8-amino-1,1'-dihidroxi-2,2'-azonaftalen-3,4'-6,8'-tetrasulfónico	metoxi	azul-rojizo
242	3-amino-4-metoxifenilo	"	cloro	"
243	"	"	morfolino	"
244	2-aminoetilo	"	cloro	"
245	<u>p</u> -aminofenilo	"	fluoro	"
246	4-aminobutilo	"	cloro	"
247	"	"	3-carboxi piridinio	"
248	<u>m</u> -aminofenilo	El complejo de cobre de ácido 8-amino-1-hidroxi-2-[4'-(2"-sulfofenilazo)-2'-hidroxi-5'-metilfenilazo]naftalen-3,6-disulfónico	cloro	azul-rojizo mate
249	"	El complejo de cobre de ácido 6-amino-1-hidroxi-2-[4'-(2',5'-disulfofenilazo)-2'-hidroxi-5'-metilfenilazo]naftalen-3,5-disulfónico	"	"
250	"	"	metoxi	"
251	sulfofenilo	"	cloro	"
252	3-amino-4-	El complejo de cobre de ácido 6-amino-1-hidroxi-2-[4'-(2",5"-disulfofenilazo)2'-hidroxi-5'-metilfenilazo]naftalen-3,5-disulfónico	beta-hidroxi etilamino	azul-rojizo mate
253	<u>p</u> -aminobencilo	"	cloro	"
254	4-aminobutilo	"	"	"
255	N-metil-3-aminofenilo	"	piridinio	"
256	"	"	cloro	"

257	<u>m</u> -aminofenilo	El complejo de cobre de ácido 1-(3'-amino-4'-sulfofenil)-3-metil-4- \angle 4''-(2'',5''-disulfofenilazo)-2''-hidroxi-5''-metilfenilazo \nearrow 5-pirazolona	cloro	rojo
258	"	El complejo de cobre de ácido 7-(4'-amino-3'-sulfoanilino)-1-hidroxi-2- \angle 4''-(2'',5''-disulfofenilazo)-2''-metoxi-5''-metilfenilazo \nearrow naftalen-3-sulfónico	"	azul-rojizo mate
259	"	El complejo de cobre de ácido 6-(4'-amino-3'-sulfoanilino)-1-hidroxi-2-(2''-carboxifenilazo)naftalen-3-sulfónico	metoxi	marrón
260	3-amino-4-sulfofenilo	El complejo de cobre de ácido 6-metilamino-1-hidroxi-2- \angle 4''-(2'',5''-disulfofenilazo)-2''-hidroxi-5''-metilfenilazo \nearrow naftalen-3-sulfónico	cloro	azul-rojizo mate
261	"	El complejo de cromo de ácido 6'-amino-1-hidroxi-2-(2'-hidroxi-5'-nitrofenilazo)naftalen-3-sulfónico	cloro	violeta
262	"	El complejo de cobalto de ácido 6'-amino-1-hidroxi-2-(2'-hidroxi-5'-nitrofenilazo)naftalen-3-sulfónico	bromo	
263	<u>m</u> -aminofenilo	El complejo de cobre de ácido 6,8'-diamino-1',2'-dihidroxi-1,2'-azonaftalen-4,5',7'-trisulfónico	cloro	azul-rojizo mate
264	"	"	amino	"
265	"	El complejo de cromo de ácido 7-(3''-sulfoanilino)-1-hidroxi-2-(4'-amino-2''-carboxifenilazo)naftalen-3-sulfónico	cloro	marrón
266	3-aminopropilo	El complejo de cobalto de ácido 7-(3''-sulfoanilino)-1-hidroxi-2-(4'-amino-2''-carboxifenilazo)naftalen-3-sulfónico	"	verde-grisáceo

257	<u>m</u> -aminofenilo	El complejo de cromo de ácido 6-amino-1-hidroxi-2-(2'-carboxifenilazo)-naftalen-3-sulfónico	metoxi	marrón
268	<u>m</u> -aminofenilo	El complejo de cobalto de ácido 6-amino-1-hidroxi-2-(2'-carboxifenilazo)naftalen-3-sulfónico	cloro	verde-grisáceo
269	"	ácido 3-(3'-amino-4'-sulfofenil)sulfamil-ftalcianina de cobre-tri-3-sulfónico	"	verde-azulado brillante
270	3-amino-4-metoxifenilo	"	"	"
271	"	"	3-sulfoanilino	"
272	3-aminopropilo	"	cloro	"
273	"	"	3-carboxipiridinio	"
274	5-aminonaft-2-ilo	"	cloro	"
275	"	"	piridinio	"
276	3-amino-4-metilfenilo	"	fluoro	"
277	<u>m</u> -aminofenilo	ácido 4-(3'-amino-4'-sulfofenil)sulfamil ftalcianina de cobre-tri-4-sulfónico	cloro	"
278	"	"	piridinio	"
279	3-amino-4-sulfofenilo	"	cloro	"
280	"	"	piridinio	"
281	2-aminoetilo	"	fluoro	"
282	<u>p</u> -aminofenilo	"	cloro	"
283	4-aminobutilo	"	"	"
284	"	"	3-sulfoanilino	"

285	m-aminofenilo	ácido 3-(3'- ó 4'-amino- fenil)sulfamil ftalocia- nina de cobre-3-sulfona- mida-di-3-sulfónico	cloro	verde-azula- do brillante
286	N-metil-3-aminofe- nilo	"	"	"
287	"	"	bromo	"
288	p-aminobencilo	"	cloro	"
289	"	"	beta-hidro xietilami- no	"
290	"	"	metoxi	"
291	3-aminopropilo	"	fluoro	"
292	"	"	2,5-disul- foanilino	"
293	3-amino-4-sulfofe- nilo	ácido 3-(2'-aminoetilami- nosulfonil)-ftalocianina de cobre-tri-3-sulfónico	cloro	"
294	"	"	amino	"
295	m-aminofenilo	ácido 4-amino-2'-nitrodi- fenilamina-3,4'-disulfóni- co	cloro	amarillo
296	3-aminopropilo	"	"	"
297	2-aminoetilo	"	metoxi	"
298	p-aminobencilo	"	cloro	"
299	3-amino-4-metilfe- nilo	"	"	"
300	"	"	3-sulfoani- lino	"
301	3-amino-4-sulfofe- nilo	"	cloro	"
302	"	"	amino	"
303	m-aminofenilo	El complejo de cobre de N-(2-hidroxi-5-sulfo-3- aminofenil)-N ¹ -(2'-carbo- xi-4'-sulfofenil)-ms-fe- nilformazano	cloro	azul

304	3-amino-4-sulfofenilo	El complejo de cobre de N-(2-hidroxi-5-sulfo-3-aminofenil)-N ¹ -(2'-carboxi-4'-sulfofenil)-ms-fenilformazano	cloro	azul
305	"	"	piperidino	"
306	4-aminobutilo	"	cloro	"
307	<u>m</u> -aminofenilo	El complejo de cobre de N-(2-hidroxi-5-sulfo-3-aminofenil)-N ¹ -(2'-carboxi-4'-sulfofenil)-ms-(4"-sulfofenil)formazano	"	"
308	<u>p</u> -aminobencilo	"	fluoro	"
309	"	"	3-sulfoanilino	"
310	3-aminopropilo	"	metoxi	"
311	<u>m</u> -aminofenilo	El complejo de cobre de N-(2-hidroxi-5-sulfofenil)-N ¹ -(2'-carboxi-4'-amino-fenil)-ms-(2"-sulfofenil)formazano	cloro	"
312	4-aminobutilo	"	"	"
313	<u>p</u> -aminofenilo	"	"	"
314	"	"	beta-hidroxi-etil-amino	"
315	<u>m</u> -aminofenilo	El complejo de cobre de N-(2-hidroxi-5-sulfofenil)-N ¹ -(2'-carboxi-4'-amino-fenil)-ms-(2"-cloro-5"-sulfofenil)-formazano	metoxi	"
316	2-aminoetilo	"	cloro	"
317	"	"	3-sulfoanilino	"
318	<u>m</u> -aminofenilo	El complejo de cobre de N-(2-hidroxi-5-sulfofenil)-N ¹ -(2'-carboxi-4'-sulfofenil)-ms-(4"-amino-fenil)formazano	cloro	"

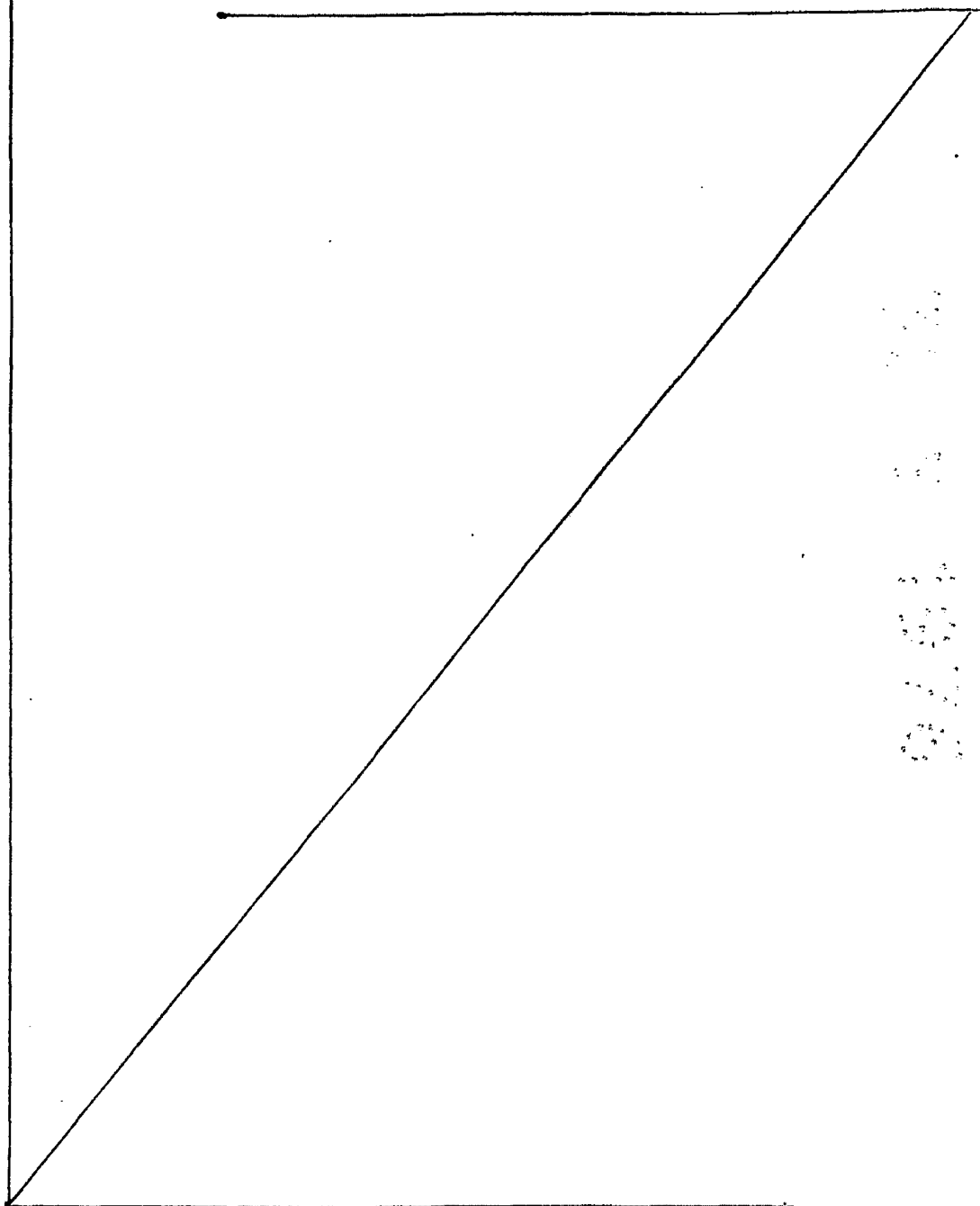
319	N-metil-3-aminofenilo	El complejo de cobre de N-(2-hidroxi-5-sulfofenil)-N ¹ -(2'-carboxi-4'-sulfofenil)-ms-(4"-amino-4'-sulfofenil)formazano	fluoro	azul
320	"	"	3-sulfoanilino	"
321	3-amino-4-metoxifenilo	"	cloro	"
322	m-aminofenilo	El complejo de cobre de N-(2-carboxi-4-aminofenil)-N ¹ -(2'-hidroxi-4'-sulfonaft-1'il)-ms-(2"-sulfofenil)formazano	"	"
323	3-aminopropilo	"	metoxi	"
324	5-aminonaft-2-ilo	"	fluoro	"
325	m-aminofenilo	El complejo de cobre de N-(2-hidroxi-5-sulfofenil)-N ¹ -(2'-carboxi-4'-sulfofenil)-ms-(4"-amino-2"-sulfofenil)formazano	cloro	"
326	3-amino-4-metilfenilo	"	"	"
327	"	"	amino	"
328	m-aminofenilo	"	bromo	"
329	"	"	hidroxi	"
330	"	ácido 4-amino-4'-nitroestilbeno-2,2'-disulfónico	cloro	amarillo
331	3-aminopropilo	"	"	"
332	4-aminobutilo	"	"	"
333	p-aminobencilo	"	metoxi	"
334	3-amino-4-metoxifenilo	"	cloro	"
335	"	"	amino	"

336	m-aminofenilo	ácido 2,9-diamino-6,13-diclorotrifenodioxacina-3,10-disulfónico y ácido 1,3,10-trisulfónico	fluoro	azul-rojizo
337	"	ácido 2,9-di-(4'-aminoanilino)-6,13-diclorotrifenodioxacina-3,3',3",5,10-pentasulfónico y ácido 3,3',3",5',5",-10-hexasulfónico	cloro	azul-verdoso
338	"	"	metoxi	"
339	2-aminoetilo	"	cloro	"
340	"	"	3-sulfoanilino	"
341	3-amino-4-sulfofenilo	"	cloro	"
342	3-amino-4-metoxifenilo	"	metoxi	"
343	3-aminopropilo	"	cloro	"
344	5-aminonaft-2-ilo	"	"	"
345	3-amino-4-metilfenilo	"	"	"
346	m-aminofenilo	ácido 2,9-di-(5'-aminoanilino)-6,13-diclorotrifenodioxacina-2',2",3,4'-10-pentasulfónico y ácido 2',2",3,4'-4",10-hexasulfónico	"	"
347	"	"	morfolino	"
348	3-amino-4-sulfofenilo	"	cloro	"
349	"	"	morfolino	"
350	4-aminobutilo	"	cloro	"
351	"	"	3-sulfoanilino	"
352	p-aminobencilo	"	metoxi	"
353	N-metil-3-aminofenilo	"	cloro	"

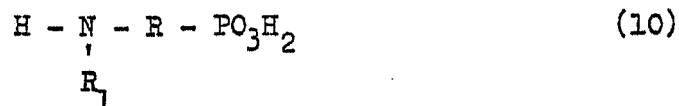
354	N-metil-3-aminofenilo	ácido 2,9-di-(5'-aminoanilino)-6,13-dicloro-trifenodioxacina-2',2'',3,4',-10-pentasulfónico y ácido 2',2'',3,4',-4'',10-hexasulfónico	amino	azul-verdoso
355	p-aminofenilo	"	cloro	"
356	"	"	bromo	"
357	m-aminofenilo	hidróxido anhidro-9-(4-amino-3-sulfoanilino-7-fenil-4-sulfo- ó 2,4- ó 4,11-disulfobenz [a] fenazinio	cloro	azul-rojizo brillante
358	3-amino-4-sulfofenilo	"	"	"
359	"	"	3-sulfoanilino	"
360	m-aminofenilo	hidróxido anhidro-9-(4-amino-3-sulfoanilino)-5-p-toluidino-7-p-tolil-2,4-disulfobenz [a] fenazinio	cloro	"
361	3-amino-4-metoxifenilo	"	"	"
362	"	"	beta-hidroxi-etil amino	"
363	m-aminofenilo	hidróxido anhidro-9-(4-amino-3-sulfoanilino)-5-p-toluidino-7-p-metoxifenil-2,4-disulfobenz [a] fenazinio	cloro	"
364	"	"	piridinio	"
365	4-aminobutilo	"	cloro	"
366	"	"	3-sulfoanilino	"
367	m-aminofenilo	hidróxido anhidro-3-(4-amino-3-sulfoanilino)-7-N-etil-N-(3-sulfobencil) amino-5-(4-sulfofenil) fenazinio	cloro	"

368	3-aminopropilo	hidróxido anhidro-3-(4-amino-3-sulfoanilino)-7-N-etil-N-(3-sulfobencil)amino-5-(4-sulfofenil)fenazinio	fluoro	azul-rojizo brillante
369	<u>m</u> -aminofenilo	hidróxido anhidro-3-(4-amino-3-sulfoanilino)-7-N-etil-N-(3-sulfobencil)amino-1-metil-5-(2-sulfofenil)-fenazinio	cloro	"
370	<u>p</u> -aminobencilo	"	"	"
371	"	"	amino	"
372	<u>m</u> -aminofenilo	hidróxido anhidro-3-(4-amino-3-sulfoanilino)-7-N-etil-N-(3-sulfobencil)amino-5-(4-cloro-3-sulfofenil)-fenazinio	cloro	"
373	"	hidróxido anhidro-5-(4-amino-2,5-disulfoanilino)-9-dietilamino-7-fenil-10-sulfobenz[<u>a</u>]fenazinio	"	"
374	"	"	bromo	"
375	3-amino-4-sulfofenilo	ácido 8-amino-1-hidroxi-2-[5'-(di-cloro-s-triacinilamino)-2'-sulfofenilazo]-7-(2",5"-disulfofenilazo)-naftalen-3,6-disulfónico	cloro	azul-negro
376	"	"	amino	"
377	<u>m</u> -aminofenilo	"	metoxi	"

5 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.



donde Q, R₂ e y tienen los significados anteriores, se hace reaccionar con hasta y moles de una amina de fórmula:



donde R y R₁ tienen los significados antes indicados.

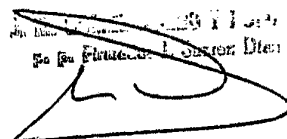
5 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el colorante es aislado como ácido libre o sal de amonio, o parcialmente el ácido libre o la sal de amonio y parcialmente la sal de metal alcalino.

10 3.- Procedimiento para preparar colorantes triazínicos tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 68 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 5 DIC. 1978

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

A handwritten signature in black ink is written over a rectangular stamp. The stamp contains some illegible text, possibly a date or reference number.