



245246

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

por "PROCEDIMIENTO PARA EL TEÑIDO Y ESTAMPACION DE MATERIAS ARTIFICIALES POLIMERAS", a favor de la firma suiza J.R. GEIGY, A.G domiciliada en BASILEA (Suiza).

= . =

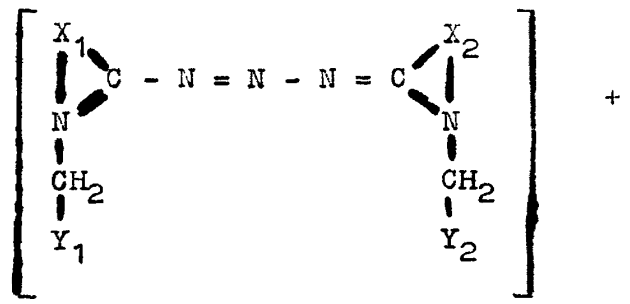
MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para teñir y estampar materias artificiales a base de acrilonitrilo polimerizado o copolimerizado. Además se refiere, como productos industriales, a los materiales teñidos sólidamente según el nuevo procedimiento.

5.

Se ha encontrado que las sales de colorantes, cuyos cationes coloreados no contienen grupos que presentan disociación ácida como los grupos de ácido carboxílico y de ácido sulfónico y que corresponden a la fórmula general

245246



son apropiadas de modo excelente para el teñido y la estampación en tonos de color puros y sólidos de materiales a base de materias artificiales polímeras que han sido preparadas con el empleo de porciones preponderantes de acrilonitrilo.

5. En la fórmula anterior significan
 Y_1 e Y_2 hidrógeno, radicales alkilo, carbalcoxi, o fenilo eventualmente substituídos,
 X_1 y X_2 radicales bivalentes iguales o distintos entre sí que completan los anillos que contienen nitrógeno en anillos heterocíclicos de 5 o 6 eslabones.

10. La fórmula anterior, por lo demás, ha de entenderse como comprendiendo no sólo el estado límite electrómero reproducido, sino también los ulteriores electrómeros posibles.

15. Las sales colorantes utilizables según la invención son compuestos diazoamínicos en los que dos anillos heterocíclicos que contienen nitrógeno están enlazados por un grupo triaceno =N-N=N-. A continuación son designados también como colorantes de triaceno.

20. Los aniones de estas sales colorantes que convenientemente son incoloros y, por consiguiente, no esenciales para el carácter de colorante, se derivan particularmente de fuertes inorgánicos u orgánicos ácidos, eventualmente complejos, por ejemplo de ácidos halogenhídricos del ácido sulfúrico, de monoalkilésteres sulfúricos, del ácido perclórico o del ácido



245246

cloro-zinc-clorhídrico, de ácidos carboxílicos alifáticos fuertes, como del ácido oxálico o ácido láctico, o de ácidos sulfónicos aromáticos, como por ejemplo del ácido bencensulfónico o de ácidos toluensulfónicos.

5. Según la fórmula general I, los triacenos utilizables según la invención, contienen dos heteroanillos de 5 o 6 eslabones que contienen nitrógeno, Los mismos aún pueden estar condensados también con ulteriores anillos, preferentemente aromático-isocíclicos. Los radicales X_1 y X_2 , son radicales bivalentes orgánicos, heterogrupos bivalentes o heteroátomos.
10. Dentro el marco de la presente invención entran en consideración como heteroátomos, ante todo, átomos de nitrógeno, de oxígeno y de azufre. Aquellos eslabones de los radicales X_1 y X_2 que completan los heteroanillos que contienen nitrógeno, de su
15. parte pueden consistir, ya sea sólo en átomos de carbono, ya sea en átomos de carbono y heteroátomos, o en heteroátomos solos. El número de los eslabones que completan el anillo depende de la magnitud de los heteroanillos. Los eslabones de los radicales X que no participan en el cierre de los anillos son
20. substituyentes del heteroanillo o componentes del anillo condensados.

- A continuación se dilucida a base de algunos ejemplos las significaciones que puedan corresponder a los radicales X_1 y X_2 . Por de pronto, se cita aquéllos en los que los
25. eslabones que completan el anillo que contiene nitrógeno son de naturaleza puramente orgánica. Si X es, por ejemplo, un radical alfa,gamma-propileno, entonces el anillo heterocíclico es un anillo de isopirrol. Un radical alfa,delta-butadieno da un anillo de piridina que está enlazado en posición alfa con
30. el grupo triaceno. Si, finalmente, X es un radical estirilo



enlazado en posición orto con respecto al grupo vinilo, entonces el heteroanillo es un anillo de quinolina enlazado en posición alfa con el grupo triaceno.

- Por lo demás, se cita unos ejemplos para aquellos radicales X_1 y X_2 en los que la cadena que completa el heteroanillo que contiene nitrógeno contiene heteroátomos. Si una X es por ejemplo el grupo $-\text{CH}=\text{CH}-\text{S}-$, entonces completa un anillo de tiazol. De modo correspondiente el grupo $-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}-$ completa un anillo oxazólico, el grupo $-\text{CH}=\text{CH}-\text{NH}-$ un anillo imidazólico, el grupo $-\text{N}=\text{CH}-\text{NH}-$ un anillo triazólico, el grupo $-\text{N}=\text{N}-\text{NH}-$ un anillo tetrazólico y el grupo $-\text{N}=\text{CH}-\text{S}-$ un anillo tiadiazólico. Si en los triacencompuestos utilizables según la invención los heterociclos que contienen nitrógeno están condensados con otros anillos, entonces éstos son ventajosamente aromático-isocíclicos. Como ejemplos se indica los anillos de bencimidazol, indazol, benzoxazol, benzotiazol y naftotiazol. Estos anillos están enlazados con el grupo triaceno, si X significa un radical anilino o bien fenoxi, fentío, o naftío enlazado en el heteroátomo y en posición orto con respecto al mismo.
- Los radicales orgánicos simbolizados en la fórmula general I por $-\text{CH}_2-\text{Y}_1$ y $-\text{CH}_2-\text{Y}_2$, enlazados con los átomos de nitrógeno del anillo, son ante todo de naturaleza aralifática o alifática. Ventajosamente, son grupos bencilo y alkilo, eventualmente substituídos. Además, Y_1 e Y_2 pueden ser también radicales carbalcoxi, como por ejemplo el radical carbometoxi o carbetoxi; por lo demás, los colorantes de triaceno utilizables según la invención pueden estar substituídos potestativamente, excepto por grupos que presentan disociación ácida. Entran en cuenta, particularmente los substituyentes usuales en azocolorantes, por ejemplo halógenos, grupos ciano, alkilo,



245246

alcoxi, alquilamino, alkilsulfonilo, de ésteres y amidas de ácido carboxílico y sulfónico.

5. Colorantes preferidos utilizables según la invención son aquéllos en los que los símbolos $-CH_2Y_1$ y $-CH_2Y_2$ en la fórmula general I significan grupos alkilo de bajo peso molecular. Por razones técnicas y económicas entran en consideración particularmente grupos metilo y etilo. Son particularmente preferidos los colorantes en los que los heteroanillos que contienen nitrógeno presentan carácter aromático y son de 5 eslabones.

10. Entre estos colorantes de triaceno preferidos, también son particularmente valiosos aquéllos en los que por lo menos un heteroanillo es un anillo de azol, ante todo un anillo de pirazol, imidazol, triazol, tetrazol, tiazol, tiadiazol, u oxazol. Al efecto, este anillo de azol aún está enlazado, preferentemente con un radical benzo eventualmente substituído, como
15. por ejemplo en los anillos de bencimidazol, indazol, benzotiazol y benzooxazol. Finalmente los compuestos de triaceno en los que ambos heteroanillos son de la clase preferida forman una clase particularmente valiosa de colorantes dentro del marco
20. de la presente invención.

Son particularmente valiosos, y por esta razón preferidos, los colorantes de benzotiazol-triaceno.

25. Los triacenos utilizables según la invención pueden ser preparados por ejemplo de la manera siguiente: se copula una amina heterocíclica de fórmula general



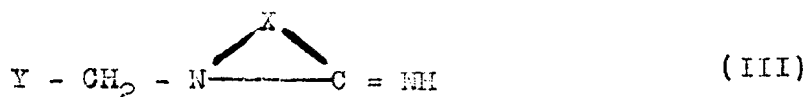
en la que X tiene la significación de X_1 o bien X_2 ,



245246

con el compuesto de diazonio de la misma amina o de una amina heterocíclica distinta, de fórmula II, tratando el producto de copulación con medios de alquilación, para transformarlo en una sal colorante catiónica.

5. Un método ulterior de preparación consiste en copular un compuesto de diazonio de una amina heterocíclica de fórmula general II con un iminocompuesto de fórmula general



en la que X tiene el significado antes indicado, e

Y la de Y_1 o bien Y_2 ,

10. y en alquilar el producto de copulación. Se puede preparar los iminocompuestos, por ejemplo, partiendo de aminas heterocíclicas de fórmula general II, con medios de alquilación. Una tercera modalidad de la preparación de colorantes de triaceno utilizables según la invención, consiste en la condensación de una
15. amina heterocíclica de fórmula general II con una nitrosoimina, obtenida por nitrosación de una imina de fórmula general III. El producto de condensación seguidamente es transformado en el compuesto de cicloamonio. Para esta finalidad es tratada, por ejemplo, con ésteres de alcoholes inferiores y ácidos halogen-
20. hídricos, ácido sulfúrico o ácidos sulfónicos aromáticos. Según el segundo y tercer procedimiento se puede preparar compuestos de triaceno en los que los dos radicales Y_1 e Y_2 son distintos uno del otro.

25. En el procedimiento según la invención se utiliza ventajosamente los colorantes de triaceno que contienen grupos de cicloamonio como sales de ácidos inorgánicos u orgánicos fuer-



215246

- tes, particularmente como cloruros o bromuros, como cloruros de cloro-zinc, como percloratos, o sulfatos de metilo, como sulfonatos de benceno o sulfonatos de p-metilbenceno. Como tales son hidrosolubles con reacción más o menos neutra y tienen a temperatura aumentada en baños débilmente ácidos, neutros hasta ligeramente alcalinos, las fibras de materias artificiales polímeras o copolímeras preparadas con el empleo de porciones preponderantes en acrilonitrilo. Se tiñe las fibras o los textiles fabricados a base de las mismas, convenientemente en un baño acético, fórmico o sulfúrico en un orden de pH que puede variar por ejemplo de 2 a 6. El teñido se lleva a cabo, ventajosamente a temperatura de ebullición, eventualmente bajo presión y, en caso de necesidad en presencia de igualadores, mojantes u otros medios auxiliares de tintorería. Como los citados en último lugar entran en consideración, entre otros, los llamados agentes hinchadores, como por ejemplo ácido benzoico, o-fenilfenol, éster salicílico, beta-cianoetilformamida y beta-cianoetilbenzamida que pueden causar una mejora del poder de desarrollo de los colorantes. Eventualmente es ventajoso, adicionar a los baños tintóreos los llamados medios de retención. Estos permiten, con mezclas de colorantes diferentes o de naturaleza distinta que son necesarios por ejemplos para teñir tejidos mixtos, así como en los matices de moda, un desarrollo homogéneo de los colorantes con buen agotamiento del baño tintóreo. Como medios de retención de esta naturaleza se pueden utilizar por ejemplo ácidos polisulfónicos orgánicos, eventualmente en presencia de un éter poliglicólico de alcohol graso que produce efecto de dispersante. Aparte de la tintura de baño acuoso, los colorantes de triaceno utilizables según la invención, también pueden servir para la estampación de tejidos u hojas de acril-
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



245246

nitrilo polímero o copolímero.

- Las fibras consistentes en materias artificiales polí-
 meras o bien copolímeras fabricadas con el empleo de porciones
 preponderantes de acrilonitrilo y que en el presente procedi-
 miento entran en consideración como material a teñir, son por
 ejemplo los productos comerciales "Crylor" de la Société rho-
 diaceta, S.A., de Lyon (Francia), "Dralon" de Farbenfabriken
 Bayer A.G., de Dormagen (Bajo Rhin), "Orlon 42" de E.I. du Pont
 de Nemours & Co. Inc., de Wilmington, Delaware (EE.UU),
 "Nymcrylon" de N.V. Kunstzijdespinnerij-Nyma, de Nijmegen (Ho-
 landa) y "Wolcrylor" de VEB Film- und Chemiefaserwerk AGFA-Wol-
 fen, de Wolfen (Distrito de Bitterfeld).

- Con los colorantes de triaceno utilizables según la
 invención se obtiene, sobre fibras o tejidos a base de polia-
 crilonitrilo, como por ejemplo "Orlon 42", coloraciones puras
 amarillas hasta rojas. Al teñir tejidos mixtos a base de polí-
 meros de acrilonitrilo y lana esta última queda práctica y
 completamente reservada.

- La utilizabilidad de estos compuestos de triaceno pa-
 ra la obtención de coloraciones técnicamente valiosas no podía
 ser prevista, ya que, usualmente, los compuestos de triaceno
 en solución ácida son inestables a temperatura aumentada y se
 disocia en los correspondientes compuestos de diazonio y amí-
 nicos. Por esta razón resulta tanto más sorprendente la esta-
 bilidad de los compuestos de triaceno reivindicados, incluso
 en soluciones acuosas de ácidos minerales en ebullición. Las
 coloraciones obtenidas con estos compuestos sobre las fibras
 de poliacrilonitrilo también se distinguen por solidez a
 lavado, batanado, planchado y plisado, sorprendentemente bue-
 nas. En contraposición a otros diazoaminocompuestos, algunos



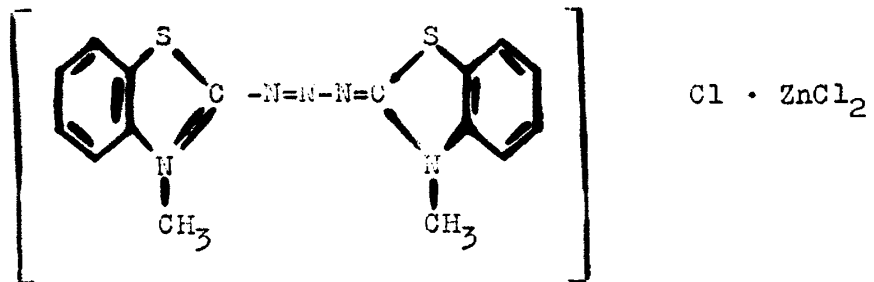
245246

de los triacencompuestos reivindicados, también presentan sobre las fibras de poliacrilonitrilo solideces a la luz muy eminentes, lo cual es tanto más notable, cuando que, según la experiencia, los compuestos de triaceno se descomponen de una manera extraordinariamente fácil bajo la luz. Los nuevos colorantes presentan una excelente aptitud igualadora y solideces de sobretendido.

De los siguientes ejemplos se aprecia ulteriores detalles. Estos sirven solamente para la ilustración del invento, no limitándolo por lo tanto de ninguna manera. En estos ejemplos, en tanto que no se mencione expresamente otra cosa, las partes significan partes en peso, y las temperaturas están indicadas en grados Celsius. Las partes en peso se comportan con respecto a las partes en volumen como el kilogramo al litro.

15. EJEMPLO 1.

0.5 parte del colorante



son amasadas con 0.5 parte de ácido acético al 80% y disueltas en 4000 partes de agua caliente. Se adiciona todavía 1.0 parte de ácido acético al 80%, 2 partes de acetato sódico y 4 partes de un producto de condensación a base de alcohol oleico, y 15 moles de óxido de etileno. El pH de esta solución es de aproximadamente 4.5. A 50° se introduce 100 partes de "Or-



245246

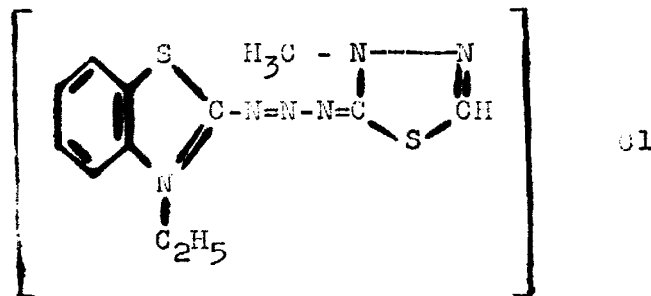
lon 42" (fibra a base de poliacrilonitrilo de Du Pont, de Wilmington/Delaware, EE.UU) se hace subir la temperatura dentro de 15 minutos a 100° y se tiñe durante una hora a temperatura de ebullición. Al cabo de este tiempo el baño tintóreo queda casi totalmente agotado. El material teñido es enjabonado a 80° durante 15 minutos en 5000 partes de agua con 5 partes de un sulfonato de alcohol graso, enjuagado, y secado. La fibra de "Orlon 42" teñida en brillantes tonos anaranjados es eminentemente sólida a lavado y luz.

10. El colorante utilizado antes es obtenido por condensación de 2-nitrosoimino-3-metil-2,3-dihidrobenzotiazol y 2-amino-benzotiazol en ácido acético glacial y subsiguiente metilación en sulfato de dimetilo a 100-110°.

15. El aislamiento tiene lugar por recogida del producto de metilación en agua y precipitación de la sal colorante con cloruro de zinc y cloruro sódico.

RECEPÇÃO 2.

0.5 parte del colorante



20. son recogidas en una solución caliente a unos 50°, de 4 partes de un producto de condensación a base de hexadecil-dietilentríamina y 20 moles de óxido de etileno en 4000 partes de agua.



2 3 5 1 4 6

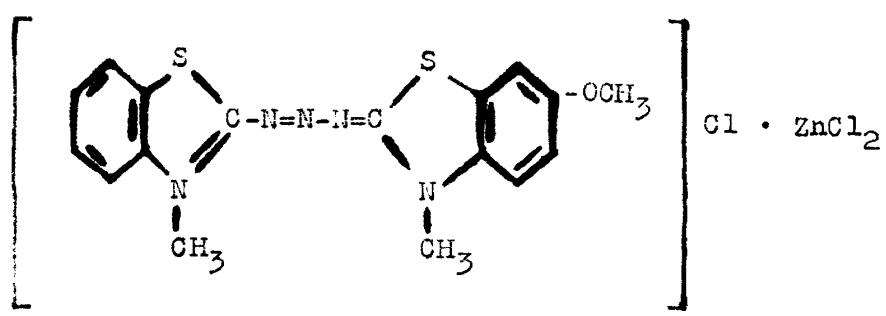
- El pH del baño tintóreo así obtenido es de aproximadamente 6.5. Se introduce 100 partes de fibra "Crylor" (fibra a base de poli-acrilonitrilo de la firma Rhodiaceta, S.A., de Lyon (Francia)) a 40°, se hace subir la temperatura dentro de 15 minutos a
5. 95-100° y se tiñe a continuación durante 30 minutos a temperatura de ebullición. El material tintóreo es enjabonado, enjuagado y secado. Así se obtiene una fibra "Crylor" teñida en tonos brillantes de un anaranjado amarillento que resulta eminentemente sólida a lavado y luz.
10. Se obtiene "Crylor" teñido de modo similar y de las mismas propiedades, si se tiñe a un pH más elevado. Si se tiñe por ejemplo en un baño que contiene 0.5 parte de colorante, 4 partes de un producto de condensación a base de alcohol oleico y 15 moles de óxido de etileno y 1 parte de carbonato sódico
15. cristalizado en 3000 partes de agua a un pH del baño tintóreo de aproximadamente 10, introduciendo el material a teñir a 40°, aumentando dentro de 15 minutos la temperatura de baño a 95-100° y si se tiñe durante 30 minutos a temperatura de ebullición, entonces se obtiene, después de enjabonar, enjuagar y secar, una fibra teñida de modo similar y sólido.
20. También se llega a resultados parecidos al operar en un orden de pH más bajo, por ejemplo a un pH de 3 por adición de ácido clorhídrico diluido o ácido sulfúrico a la solución de colorante. En los tres casos las coloraciones presentan el
25. mismo tono de color y las mismas buenas propiedades.
- El colorante utilizado en el procedimiento anterior es obtenido por copulación de sulfato de benzotiazol-2-diazonio con 2-imino-3-metil-2,3-dihidrotiodiazol-(1,3,4) y subsiguiente etilación con sulfato de dietilo.



245246

EJEMPLO 3.

0.5 parte del colorante



- son amasadas con 0.5 parte de ácido acético al 80% y seguidamente disueltas en 4000 partes de agua. A esta solución se adiciona todavía dos partes de acetato sódico, 1 parte de ácido acético al 80% y 4 partes de un producto de condensación a base de alcohol oleico y 15 moles de óxido de etileno. Se introduce a 50° 100 partes de "Dralon" (fibra a base de poliacrilonitrilo de la firma Farbenfabriken Bayer A.G., de Dormagen (Bajo Rhin) Alemania), se hace subir la temperatura de baño dentro de 30 minutos a 90°, se mantiene durante 10 minutos ulteriores a esta temperatura y entonces se tiñe hirviendo durante una hora. Al efecto el baño tintóreo es agotado ampliamente. El material tintóreo es enjabonado a fondo, lavado y secado. Se obtiene una fibra de "Dralon" teñida de un puro anaranjado rojizo que es eminentemente sólida a luz y lavado.

El colorante utilizado antes es obtenido por metilación del producto de copulación de sulfato de 6-metoxi-benzotiazol-2-diazonio con 2-amino-benzotiazol. El producto reaccional es precipitado de solución acuosa con cloruro de zinc y cloruro sódico.

Para sales colorantes ulteriores con propiedades tin-



245246

tóreas similares se remite a la tabla siguiente. Los productos son obtenidos por copulación de la sal de diazonio a base de la amina A con el componente de copulación B y subsiguiente alquilación con C.

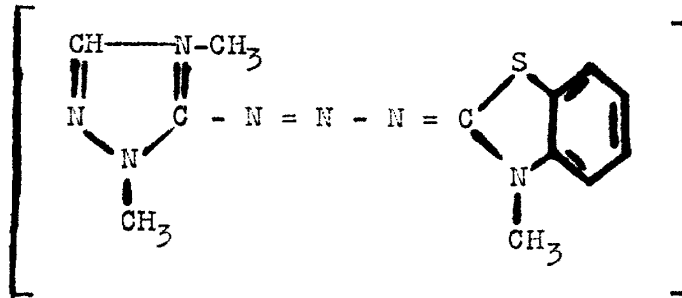
| Nº | A | B | C | Color sobre ribra de poliacrilonitrilo |
|----|------------------------------|------------------------------|--|--|
| 1 | 2-amino-6-metoxi-benzotiazol | 2-amino-benzotiazol | sulfato de dietilo | rojo escarlata |
| 2 | " | 2-amino-6-metil-benzotiazol | metiléster p-toluensulfónico | anaranjado rojizo |
| 3 | " | 2-amino-6-metoxi-benzotiazol | sulfato de dimetilo | rojo orín |
| 4 | " | " | metiléster beta-bromoacético | " |
| 5 | " | " | éster beta-cloroetilico de ácido p-toluensulfónico | " |
| 6 | " | 2-amino-6-cloro-benzotiazol | sulfato de dimetilo | anaranjado rojizo |
| 7 | " | 3-amino-indazol | " | anaranjado |
| 8 | " | 3-amino-pirazol | " | " |
| 9 | " | 2-amino-4-metil-tiazol | yoduro de n-butilo | anaranjado amarillento |
| 10 | " | 2-amino-4,5-dimetil-tiazol | etiléster p-toluensulfónico | " |
| 11 | " | " | bromuro de bencilo | " |

5. EJEMPLO 4.

0.5 parte del colorante



245246



Cl · ZnCl₂

son utilizados según el procedimiento indicado en el ejemplo 1 para el tejido de "Orlon" (fibra a base de poliacrilonitrilo de Du Pont, en Wilmington, Delaware (EE.UU)). El material a teñir, así tratado, queda teñido en puros tonos amarillos.

5. Se llega al colorante mencionado por copulación de 5-amino-triazol-(1,2,4) con 2-imino-3-metilbenzo-tiazolina y subsiguiente alquilación con sulfato de dimetilo en exceso en presencia de óxido de magnesio.

10. Observando las condiciones indicadas con los colorantes relacionado en la siguiente tabla se llega a coloraciones de propiedades similares sobre poliacrilonitrilo. Estas sales colorantes son obtenidas por copulación de la amina diazotada A con el componente de copulación B y subsiguiente alquilación con C.

| Nº | A | B | C | Color sobre fibra de poliacrilonitrilo |
|----|-------------------------|---------------------------------|------------------------------|--|
| 1 | 5-amino-triazol-(1,2,4) | 2-amino-3-metil-tiazolina | yoduro de n-butilo | amarillo |
| 2 | " | " | butiléster beta-bromoacético | " |
| 3 | " | 2-imino-3,4,5-trimetiltiazolina | sulfato de dimetilo | " |



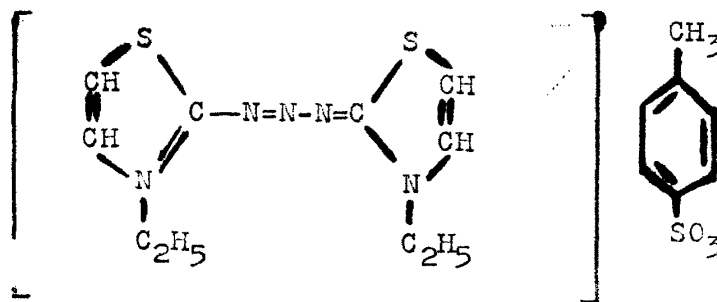
245246

11 N

| | | | | |
|----|-------------------------|--|--|------------------------|
| 4 | 5-amino-triazol-(1,2,4) | 2-imino-3,6-dimetil-benzotiazolina | sulfato de dimetilo | amarillo |
| 5 | 5-amino-triazol-(1,2,4) | 2-imino-3-metil-6-metoxi-benzo-tiazolina | etiléster p-toluensulfónico | anaranjado amarillento |
| 6 | " | 2-imino-3-metil-6-cloro-benzo-tiazolina | éster beta-cloroetilico de ácido p-toluensulfónico | amarillo |
| 7 | " | 2-imino-3,6-dimetil-benzo-tiazolina | etiléster beta-bromoacético | " |
| 8 | " | 2-imino-3-metil-tiazolina | bromuro de bencilo | " |
| 9 | " | 1,3-dimetil-2-imino-benzo-imidazolina | sulfato de dimetilo | " |
| 10 | " | 3-aminoindazol | sulfato de dietilo | " |
| 11 | " | 3-aminopirazol | sulfato de dimetilo | " |
| 12 | " | 2-amino-tio-diazol-(1,3,4) | " | " |
| 13 | " | 2-aminoquinolina | sulfato de dietilo | " |

EJEMPLO 5.

100 partes de "Dralon" (fibra a base de poliacrilonitrilo de Farbentfabriken Bayer A.G. de Dormagen, Bajo Rhin, Alemania Occidental) son tratadas del modo descrito en el ejemplo 3 con 0.5 partes de la sal colorantes





245246

a cuyo efecto se obtiene coloraciones anaranjado amarillentas de muy buena solidez a luz y lavado.

5. La sal colorante utilizada es preparada por etilación del producto de copulación de sulfato de tiazolil-2-diazonio y 2-imino-3-etiltiazolina con etiléster p-toluensulfónico. De modo similar se comportan los colorantes relacionados en la tabla siguiente, los cuales son obtenidos por copulación de la amina diazotada A y el componente de copulación B y subsiguiente alquilación con C.

| Nº | A | B | C | Color sobre fibra de poliacrilonitrilo |
|----|------------------------|--|-----------------------------|--|
| 1 | 2-aminotiazol | 2-imino-3-metil-tiazolina | yoduro de n-butilo | anaranjado amarillento |
| 2 | 2-amino-4-metil-tiazol | " | bromuro de bencilo | " |
| 3 | 2-aminotiazol | 2-imino-3,6-dimetil-benzo-tiazolina | sulfato de dietilo | " |
| 4 | " | 2-imino-3-metil-6-metoxi-benzo-tiazolina | sulfato de dimetilo | anaranjado |
| 5 | " | 2-imino-1-metil-piridina | etiléster p-toluensulfónico | amarillo |
| 6 | " | 1,3-dimetil-2-imino-benzoimidazolina | sulfato de dimetilo | " |
| 7 | " | 3-aminoindazol | " | " |
| 8 | " | 2-imino-3,6-dimetil-benzo-tiazolina | etiléster beta-bromoacético | " |

245246

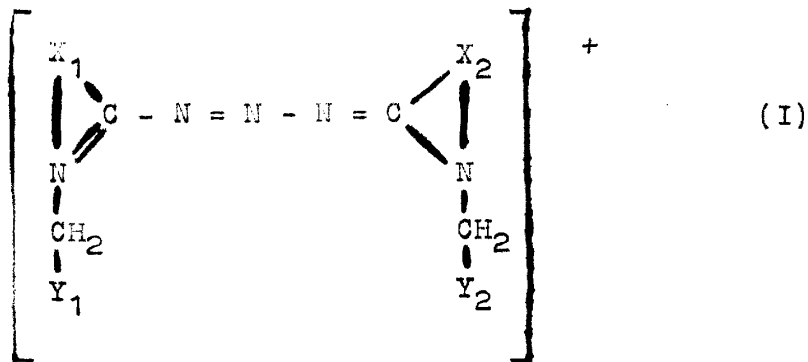
11 NO



N O T A

Descrito el invento, se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad suiza núm. 52 558 depositada el día 12 de Noviembre de 1.957:

- 1. Procedimiento para el teñido y la estampación de
- 5. acrilonitrilo polímero o copolímero, caracterizado por el empleo de sales colorantes cuyo catión no contiene grupos que presentan disociación ácida y que corresponde a la fórmula general



en la que significan

- 10. Y_1 e Y_2 hidrógeno, radicales alkilo, carbalcoxi, o fenilo, eventualmente substituídos,
- X_1 y X_2 radicales bivalentes iguales o distintos entre sí, que completan los anillos que contienen nitrógeno en anillos heterocíclicos de cinco o seis eslabones.
- 15.

- 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el empleo de sales colorantes, cuyo catión corres-

245246

11 NO



ponde a la fórmula general I en la que significan

Y_1 e Y_2 hidrógeno, o un radical alkilo inferior, y

X_1 y X_2 radicales bivalentes iguales o diferentes uno de

otro, que completan los anillos que contienen nitró-

5. geno en anillos de cinco eslabones heterocíclicos, aromáticos.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por el empleo de sales colorantes, cuyo catión corresponde

10. a la fórmula general I en la que los anillos que contienen nitrógeno son completados por X_1 y X_2 en anillos de tiazol, eventualmente substituídos.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 2 a 3, caracterizado por el empleo de sales colorantes, cuyo catión corresponde a la fórmula general I en la que X_1 y X_2 completan los anillos que contienen nitrógeno en anillos de benzotiazol, cuyos núcleos de fenilo pueden estar substituídos.

15. 5. Procedimiento para el teñido y estampación de materias artificiales polímeras.

20. Según se describe y reivindica en la presente memoria, la cual consta de dieciocho hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 11 de Noviembre de 1.958.

J.R. GEIGY, A.G.

p. a.

RECEIVED

tr:jpt
O,m.m.