

Case 5823/E



334035

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

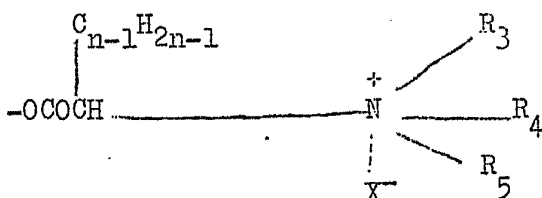
por "PROCEDIMIENTO PARA TERNIR Y ESTAMPAR POLIMERIZADOS DE ACRILONITRILLO O BIEN DICIANETILENO ASIMETRICO", a favor de la firma suiza CIBA, SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

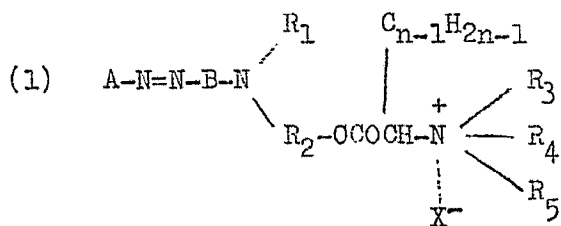
Se ha hallado, que se alcanzan tinciones y estampados valiosas sobre material fibroso de polimeros o copolimeros de acrilonitrilo o bien dicianoetileno asimétrico, cuando se utilizan como colorantes, colorantes acuosolubles, exentos de grupos ácidos, que se hacen solubles en agua, en especial grupos de ácido sulfónico y grupos de ácido carboxílico, y que contienen un radical de la fórmula

**POOR  
QUALITY**



5. Los colorantes a utilizar de acuerdo con la invención pueden pertenecer, por ejemplo a la serie de los colorantes antraquinónicos, de los colorantes estilílicos o de los colorantes nitro,

Son de especial interés los colorantes azoicos,  
 10. en especial los de la fórmula

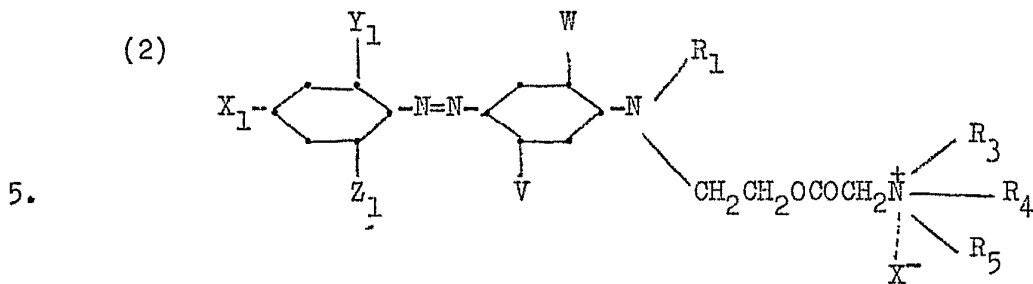


15.



en la que

- A significa el radical de un componente diazoico,
- B significa un radical bencénico o naftalínico,
5. en el que los grupos azo y amino se hallan en posición para entre sí,
- $R_1$  significa un grupo alquílico o fenílico eventualmente sustituido,
- $R_2$  significa un radical alifático,
10.  $R_3$ ,  $R_4$  y  $R_5$  significan radicales alquílicos o fenalquílicos, en donde estos radicales también pueden significar, junto con el átomo de nitrógeno, un anillo heterocíclico, por ejemplo un anillo piridínico,
15. X significa un anión, de preferencia un ión de halógeno, y
- $n$  significa un número de valor 8 a lo sumo,
- De preferencia se utiliza colorantes de la fórmula (1), en la que A significa el radical de un amino-
20. benceno, en especial colorantes de la fórmula



en la que

- X<sub>1</sub> significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo ciano, carbalcoxi, alquilsulfónilico, fenilazo o en especial un grupo nitro,
10. Y<sub>1</sub> significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo nitro, alquílico, alcoxi, trifluorometílico, carbalcoxi o ciano, y
- Z<sub>1</sub> significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, y donde por lo menos uno de los radicales
15. X<sub>1</sub> e Y<sub>1</sub> significa un grupo nitro, carbalcoxi, ciano, alquilsulfonílico o fenilazo,
- V significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo alquílico o acilamino,
- W significa un átomo de hidrógeno, un grupo
20. alquílico o alcoxi,
- R<sub>1</sub> significa un grupo alquílico, cianalquílico, bencílico, alcoxialquílico o aciloxialquílico y





- el 1-amino-2-metil-4-clorobenceno,
- el 1-amino-2-trifluormetil-4-clorobenceno,
- el 1-amino-2-ciano-4-clorobenceno,
- el 1-amino-2-ciano-4-nitrobenceno,
- 5. el 1-amino-2-carbometoxi-4-clorobenceno,
- el 1-amino-2-carbometoxi-4-nitrobenceno,
- el 1-amino-2-cloro-4-cianobenceno,
- el 1-amino-2-cloro-4-nitrobenceno,
- el 1-amino-2-cloro-4-carboetoxibenceno,
- 10. el 1-amino-2,4-dinitrobenceno,
- el 1-amino-2,4-dicianobenceno,
- el 1-amino-2,6-dicloro-4-cianobenceno,
- el 1-amino-2,6-dicloro-4-nitrobenceno,
- el 1-amino-2,4-diciano-6-clorobenceno,
- 15. el 1-amino-2,4-dinitro-6-clorobenceno,
- el 4-aminoazobenceno,
- el 4-amino-2'-cloro-azobenceno,
- el 4-amino-2',4'-dicloro-azobenceno,
- el 4-amino-3'-cloro-azobenceno,
- 20. el 4-amino-2'-nitro-azobenceno,
- el 4-amino-3-nitro-azobenceno,
- el 4-amino-3'-nitro-azobenceno,
- el 4-amino-2-metil-azobenceno,
- el 4-amino-4'-metoxi-azobenceno,
- 25. el 4-amino-3-nitro-2'-cloroazobenceno,



- el 4-amino-3-nitro-4'-cloroazobenceno,
- el 4-amino-3-nitro-2',4'-dicloro-azobenceno,
- el 4-amino-3-nitro-4'-metoxi-azobenceno.

En la serie de los componentes diazoicos heteró-

- 5. cíclicos son de citar por ejemplo los 2-aminotiazoles, de preferencia el 2-amino-5-nitro-tiazol o en especial los 2-aminobenzotiazoles, por ejemplo,
  - el 2-aminotiazol,
  - el 2-amino-5-nitrotiazol,
  - 10. el 2-amino-5-cianotiazol,
  - el 2-amino-4-metil-5-nitrotiazol,
  - el 2-amino-4-metiltiazol,
  - el 2-amino-4-feniltiazol,
  - el 2-amino-4-(4'-cloro)-feniltiazol,
  - 15. el 2-amino-4-(4'-nitro)-feniltiazol,
  - el 2-aminobenzotiazol,
  - el 2-amino-6-metilbenzotiazol,
  - el 2-amino-6-metoxibenzotiazol,
  - el 2-amino-6-clorobenzotiazol,
  - 20. el 2-amino-6-nitrobenzotiazol,
- además
  - el 2-amino-1,3,4-tiadiazol,
  - el 2-amino-1,3,5-tiadiazol.

La diazoación de los componentes diazoicos cita-

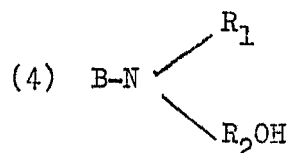
- 25. dos puede efectuarse mediante métodos de por sí conoci-



dos, por ejemplo con ayuda de ácido mineral, en especial ácido clorhídrico, y nitrito sódico.

- La copulación puede realizarse especialmente en forma de por sí conocida, por ejemplo en medio neutro hasta alcalino, eventualmente en presencia de acetato sódico o similares, influyendo en la velocidad de copulación sustancias tampón o catalizadores, como por ejemplo piridina, o bien sus sales.

- Los componentes de copulación de la fórmula (3) se obtienen mediante condensación de una hidroxialquilamina de la fórmula

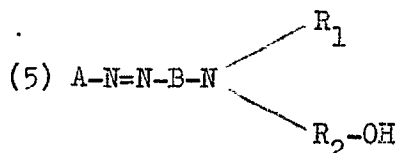


15. con un haluro de ácido graso alfa-halogenado, por ejemplo cloruro clorcacético, cloruro alfa-cloropropiónico o cloruro alfa-clorobutirílico, y reacción subsiguiente de los compuestos clorcacéticos obtenidos con una amina terciaria, por ejemplo trimetilamina, N,N-dimetilbencilamina, trietilamina o piridina. Como ejemplos se citan las hidroxialquilanilinas siguientes:
- la N-metil-N-hidroxi-etil-anilina,  
la N-etil-N-hidroxi-etil-anilina,  
la N-cianoetil-N-hidroxi-etil-anilina



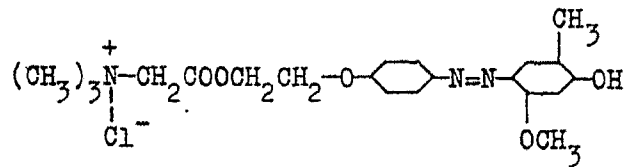
- la N-metoxietil-N-hidroxietil-anilina,
- la N-metil-N-beta-hidroxietoxietil-anilina,
- la N-etil-N-gamma-hidroxipropil-anilina,
- la N-butil-N-hidroxietil-anilina,
- 5. la N,N-dihidroxietilanilina,
- la N-etil-N-hidroxietil-m-toluida,
- la N-etil-N-hidroxietil-m-cloroanilina,
- la N-etil-N-hidroxietil-m-acetilaminoanilina,
- la N-bencil-N-hidroxietil-anilina,
- 10. la N-metil-N-hidroxietil-3-metil-5-metoxi-anilina,
- la N,N-dihidroxietil-3-acetilamino-5-metoxi-anilina,
- la N-etil-N-hidroxietil-1-naftilamina.

Los colorantes azoicos a utilizar de acuerdo con la invención pueden obtenerse asimismo mediante condensación de un colorante azoico de la fórmula

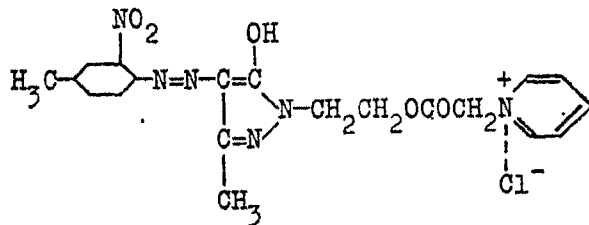


con un haluro de ácido graso alfa-halogenado para llegar al compuesto halogenoacílico y reacción de este último con una amina terciaria.

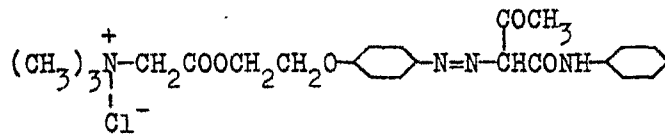
Además de los colorantes ya citados pueden entrar en consideración para el procedimiento según la invención, por ejemplo, todavía los colorantes siguientes:



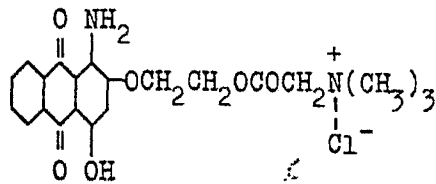
5.



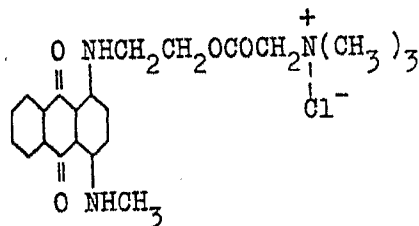
10.



15.

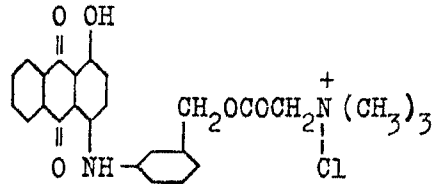


20.

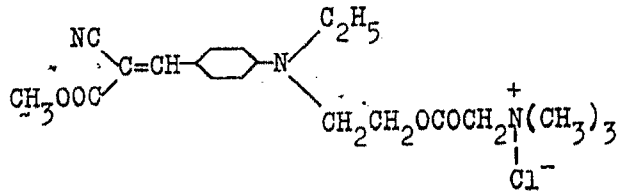




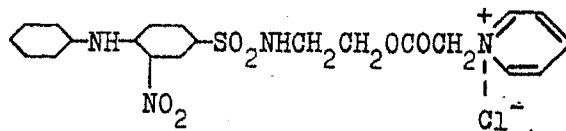
5.



10.



15.





La purificación de las sales de colorante se efectúa convenientemente mediante disolución en agua, en donde en todo caso el colorante de partida no reaccionado, puede filtrarse como residuo insoluble. De la solución acuosa puede precipitar de nuevo el colorante mediante adición de sales acuosolubles, por ejemplo cloruro sódico.

Los colorantes obtenidos de acuerdo con la invención contienen como anión, de preferencia el radical de un ácido fuerte, por ejemplo del ácido sulfúrico, o sus semiésteres, o un ácido arilsulfónico o un ión de halógeno. Los aniones citados, introducidos según el procedimiento en la molécula de colorante, se pueden asimismo sustituir mediante aniones de otros ácidos inorgánicos, por ejemplo del ácido fosfórico, ácido sulfúrico, o de ácidos orgánicos, como por ejemplo del ácido fórmico, o del ácido acético, del ácido cloroacético, del ácido oxálico, del ácido láctico o del ácido tartárico; en casos deseados pueden utilizarse asimismo las bases libres. Las sales de colorante pueden utilizarse asimismo en forma de sales dobles, por ejemplo con haluros de los elementos del segundo grupo del sistema periódico, en especial cloruro de cinc o de cadmio.

Las sales de colorante obtenidas según la invención, son apropiadas para teñir y estampar materiales diferentes, por ejemplo fibras de celulosa al tanino, seda,



- pelo, cuero o fibras totalmente sintéticas, en especial fibras de poliacrilonitrilo o cianuro de polivinilideno (Darvan), o bien tejidos mixtos de tales fibras con fibras de celulosa. Las tinciones obtenidas sobre estas fibras se
5. caracterizan por su buena solidez a la luz y solidez al lavado en agua caliente. Asimismo los colorantes poseen una buena reserva a la lana, lo que les hace en especial adecuados para teñir tejidos mixtos de poliacrilonitrilo. Es asimismo de valor notable la buena solidez a la carbonización de las
10. tinciones obtenidas.

- El teñido según el procedimiento de acuerdo con la invención se efectúa ventajosamente en solución acuosa, de preferencia débilmente ácida y a temperatura elevada, en especial a temperatura de ebullición, eventualmente a
15. temperaturas por encima de 100° Bajo presión.

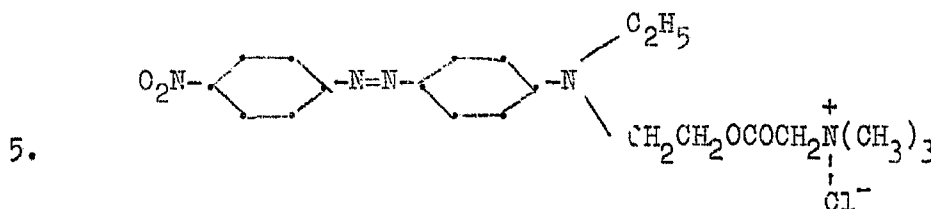
- Los colorantes indicados también se pueden aplicar mediante impresión. Para este objeto se utiliza por ejemplo una pasta de estampar que contiene al colorante junto a los agentes auxiliares en la estampación, como humectantes y espesantes.
- 20.

En los ejemplos siguientes, las partes significan, mientras no se indique lo contrario, partes en peso, los porcentajes tabtos por ciento sobre el peso, y las temperaturas se indican en grados Celsius.



EJEMPLO 1

1 parte del colorante de la fórmula



10. se disuelve en 5000 partes de agua bajo adición de 2 partes de ácido acético al 40%. En este baño de color se introducen a 60°, 100 partes de hilo seco de fibras cortadas de poliacrilonitrilo, se eleva la temperatura en el término de media hora a 100° y se tiñe durante una hora a temperatura de ebullición. Luego la tinción se enjuaga bien y se seca. Se obtiene una tinción roja con muy buena solidez a la luz, y a la sublimación y al lavado.

15. En la siguiente tabla se relaciona una serie de otros colorantes, que tñen fibras de poliacrilonitrilo según el procedimiento de teñido anterior en los matices indicados.



	Colorante	Matiz
1		rojo
5.		
2		rojo
10.		
3		pardo
15.		
4		rojo
20.		
5		rojo-pardo
25.		



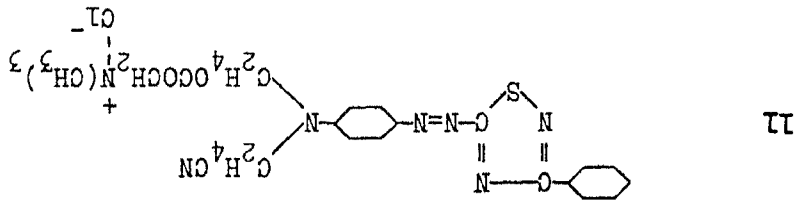
	Colorante	Matiz
5, 6	<chem>CN1C=NC(=O)N1C(=O)N=Nc2ccc(N(C)CC(=O)OCCN(C)(C)C)cc2.[Cl-]</chem>	violeta,
10, 7	<chem>CN1C=NC2=CC=CC=C1S2C(=O)N=Nc3ccc(N(C)CC(=O)OCCN(C)(C)C)cc3Cl</chem>	rojo
15, 8	<chem>CN1C=NC(=O)N1C(=O)N=Nc2ccc(N(C)CC(=O)OCCN(C)(C)C)cc2Cl</chem>	rojo
20, 9	<chem>CN1C=NC(=O)N1C(=O)N=Nc2ccc(N(C)CC(=O)OCCN(C)(C)C)cc2Cl</chem>	rojo-pardo
25, 10	<chem>CN1C=NC(=O)N1C(=O)N=Nc2ccc(N(C)CC(=O)OCCN(C)(C)C)cc2Cl</chem>	azul

Matiz

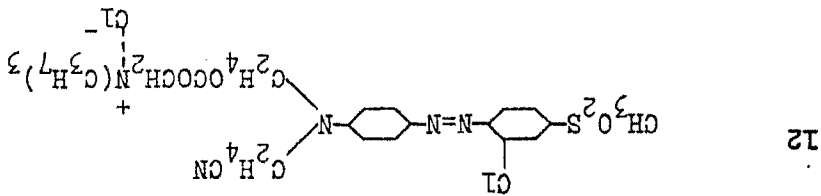
Colorante



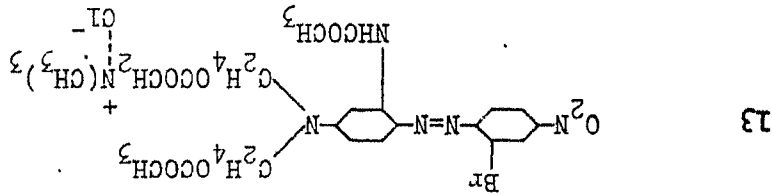
rojo



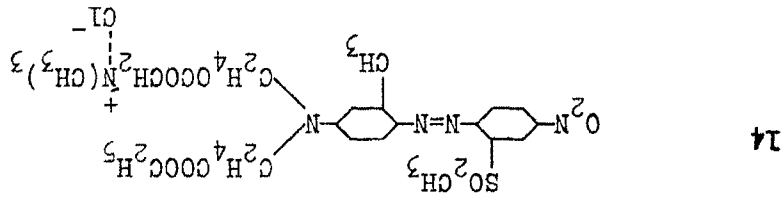
amarillo



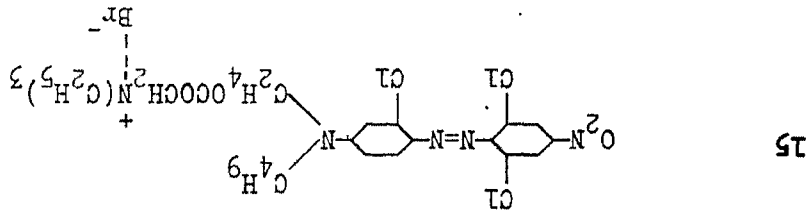
rojo



rojo



rojo



5.

10.

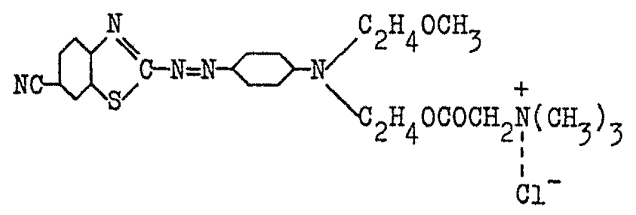
15.

20.



5.

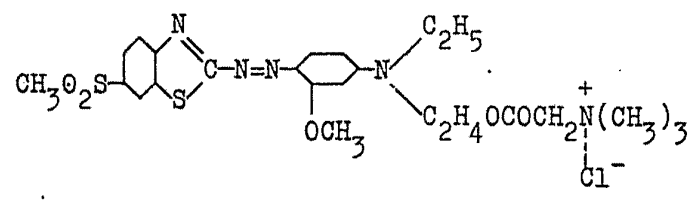
16



rojo

10.

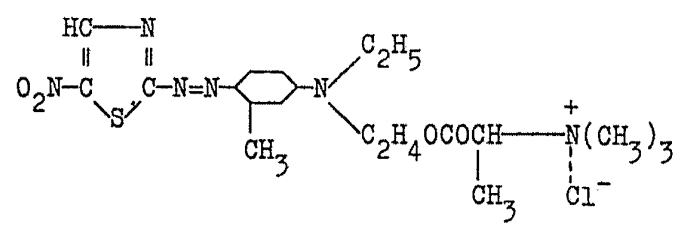
17



rubi

15.

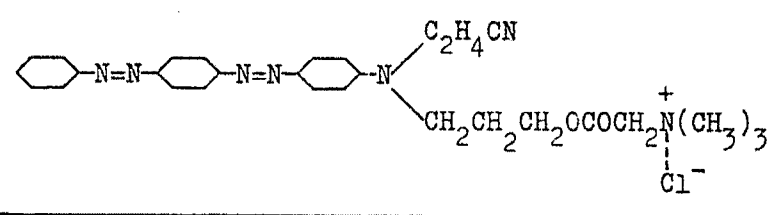
18



azul

20.

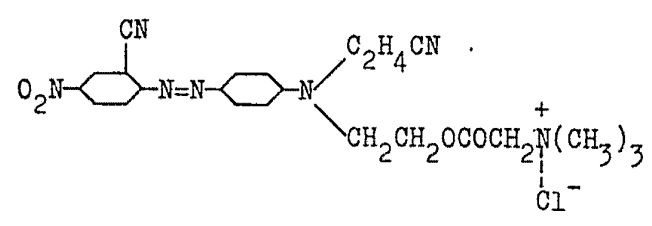
19



anaranjado

25.

20

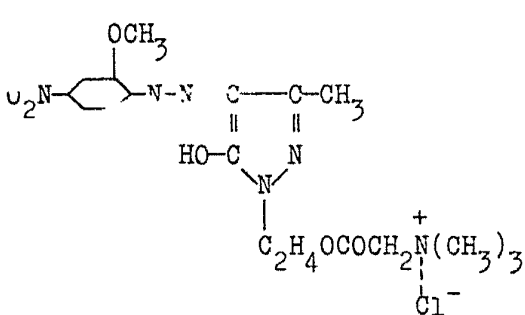
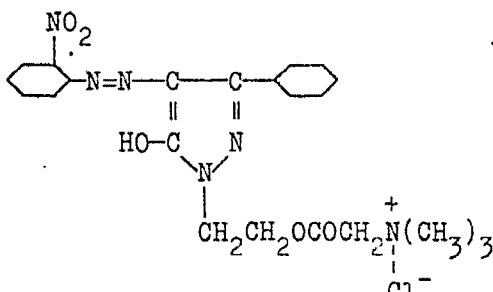
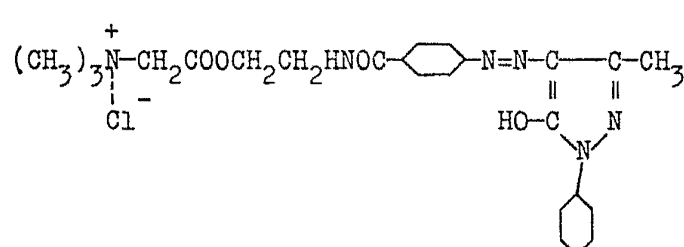
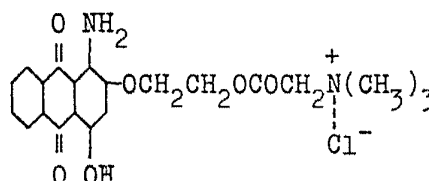
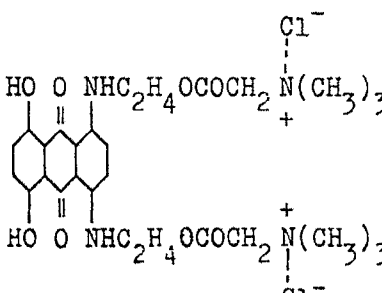


rubi



	Colorante	Matiz
21	$  \begin{array}{c}  \text{Cl} \\    \\  \text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N} \\    \qquad \qquad \qquad   \\  \text{Cl} \qquad \qquad \qquad \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_4\text{CN} \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{OCOCH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \\ \text{Cl}^- \end{array}  \end{array}  $	pardo
22	$  \begin{array}{c}  + \\  (\text{CH}_3)_3\text{N}-\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{HNO}_2\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N} \\    \\  \text{Cl}^-  \end{array}  \begin{array}{l}  \text{C}_2\text{H}_5 \\  \text{C}_2\text{H}_4\text{CN}  \end{array}  $	anaranjado
23	$  \begin{array}{c}  + \\  (\text{CH}_3)_3\text{N}-\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2)-\text{N} \\    \\  \text{Cl}^-  \end{array}  \begin{array}{l}  \text{C}_2\text{H}_4\text{CN} \\  \text{C}_2\text{H}_4\text{CN}  \end{array}  $	escarlata
24	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  \text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N} \\    \qquad \qquad \qquad   \\  \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \\  \text{Cl}^-  \end{array}  \begin{array}{l}  \text{C}_2\text{H}_4\text{CN} \\  \text{C}_2\text{H}_4\text{CN}  \end{array}  $	rojo
25	$  \begin{array}{c}  \text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N} \\    \\  \text{OCOCH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \\  \text{Cl}^-  \end{array}  \begin{array}{l}  \text{C}_2\text{H}_5 \\  \text{C}_2\text{H}_4\text{CN}  \end{array}  $	rojo
26	$  \begin{array}{c}  \text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N} \\    \\  \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \\  \text{Cl}^-  \end{array}  \begin{array}{c}  \text{C} \\     \\  \text{H}_3\text{C}-\text{C} \\    \\  \text{N} \\    \\  \text{CH}_3  \end{array}  $	anaranjado



	Colorante	Matiz
5.	<p>27</p> 	amarillo
10.	<p>28</p> 	amarillo
15.	<p>29</p> 	amarillo
20.	<p>30</p> 	rubi
25.	<p>31</p> 	azul



	Colorante	Matiz	
5.	32	$  \begin{array}{c}  \text{NC} \\  \diagdown \\  \text{C}=\text{CH} \\  \diagup \\  \text{NC}  \end{array}  - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{OCOCH}_2\text{N}^+ \text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{Cl}^- \end{array}  $	amarillo verdoso
10.	33	$  \begin{array}{c}  \text{NC} \\  \diagdown \\  \text{C}=\text{CH} \\  \diagup \\  \text{NC}  \end{array}  - \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) - \text{N} [ \text{C}_2\text{H}_4\text{OCOCH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 ]_2 \\    \\  \text{CH}_3 \\    \\  \text{Cl}^-  $	amarillo verdoso
15.	34	$  \text{C}_6\text{H}_5\text{NH} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) - \text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \\    \\  \text{NO}_2 \\    \\  \text{Cl}^-  $	amarillo



EJEMPLO 2

1 parte del colorante nº 20 de la table precedente se disuelve en 4000 partes de agua bajo adición de 2 partes de ácido acético al 40%. A este baño se adiciona:

5. 4 partes de ácido acético al 40%
- 1 parte de acetato sódico cristalizado
- 2 partes de producto de adición de óxido de etileno en alcohol octadecílico conteniendo alcohol cetílico, y
10. 10 partes de sulfato sódico calc.  
En este baño de teñido se introducen a 80° 100 partes de tejido mixto de poliacrilonitrilo (70%) y algodón (30%), se eleva la temperatura a 100° en el término de 45 minutos y se tiñe durante 1 1/2 horas a temperatura de ebullición. Luego la tinción se enjuaga a fondo. A continuación se recubre según el procedimiento usual, la parte de algodón con el colorante de algodón Colour Index nº 29225 (Direct Red nº 83). Se obtiene una tinción rojo rubí con <sup>muy</sup>buena solidez a la luz, a la sublimación y
20. al lavado.



EJEMPLO 3

Se mezclan

- 10 partes del colorante nº 21 de la tabla precedente,  
20 partes de tioglicol,  
5. 50 partes de ácido acético al 50%  
450 partes de una solución al 12% de derivado de harina de  
algarrobas,  
470 partes de agua hirviente  
1000 partes,  
10. en un agitador rápido. Con la pasta de estampar así ob-  
tenida, se estampa un tejido de poliacrilonitrilo. Tras  
el estampado se gasea el tejido con vapor de 0,25  
atmósferas durante 30 minutos.

- A continuación se enjuaga y se lava de 60 a 70°,  
en una solución que contiene, en un litro de agua, 2 g del  
15. producto de condensación de 9 moles de óxido de etileno sobre  
1 mol de nonilfenol, se enjuaga y se seca. Se obtiene una  
impresión parda de muy buenas propiedades de solidez.

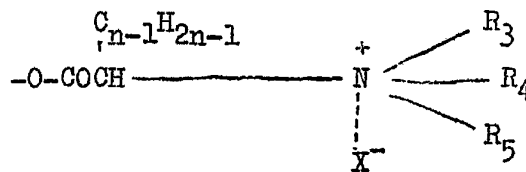


N O T A

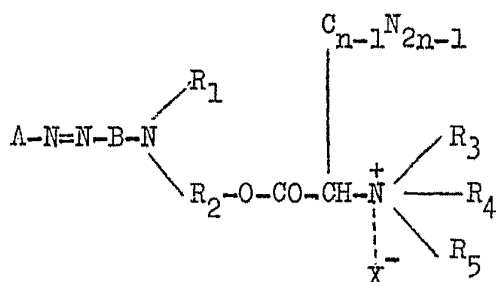
Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 16620/65 del 2.12.65 y 14903/66 del 24.10.66.

5. 1. Procedimiento para teñir y estampar polimerizados o mezclas de polimerizados de acrilonitrilo o bien dicianetileno asimétrico, caracterizado porque se utiliza, como colorantes, colorantes acuosolubles exentos de grupos ácidos que se hacen solubles en agua, en especial grupos de ácido sulfónico y de ácido carboxílico, que contienen un radical de la fórmula
- 10.

15.



2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se utilizan colorantes de la fórmula
- mula



5.

en la que

A significa el radical de un componente diazoico,  
 B significa un radical bencénico o naftalínico,  
 en los que los grupos azo y amino se hallan  
 en posición para entre sí,

10.

R<sub>1</sub> significa un grupo alquílico o fenílico  
 eventualmente sustituido,

R<sub>2</sub> significa un radical alifático,

R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> significan radicales alquílicos o fenalquí-  
 licos, en donde estos radicales también pue-  
 den significar junto con el átomo de nitró-  
 geno de un anillo heterocíclico, por ejem-  
 plo un anillo de piridina,

15.

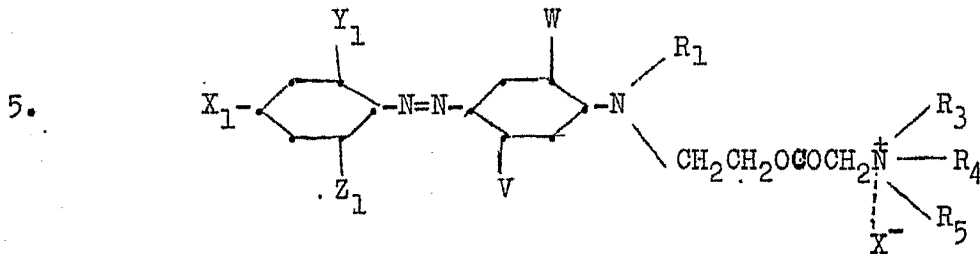
X significa un anión, de preferencia un anión  
 de halógeno, y

20.

n significa un número de valor 8 a lo sumo.



3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se utiliza colorante de la fórmula



en la que

10. X<sub>1</sub> significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo ciano, carbalcoxi, alquilsulfónico, fenilazo o en especial un grupo nitro,
15. Y<sub>1</sub> significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo nitro, alquílico, alcoxi, trifluorometílico, carbalcoxi o ciano,
20. Z<sub>1</sub> significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, en donde por lo menos uno de los radicales X<sub>1</sub> e Y<sub>1</sub> significa un grupo nitro, carbalcoxi, ciano, alquilsulfónico o fenilazo,



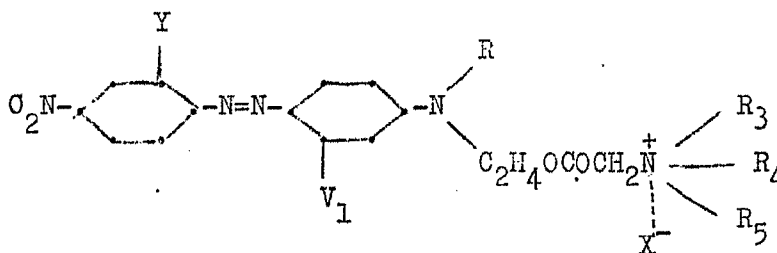
$V_1$  significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo alquílico o acilamino,

W significa un átomo de hidrógeno, un grupo alquílico o alcoxi,

5.  $R_1$  significa un grupo alquílico, cianalquílico, bencílico, alcoxialquílico o aciloxialquílico y

$R_3, R_4, R_5$  y X tienen la significación indicada.

4. Procedimiento, según la reivindicación 3, caracterizados porque se utilizan colorantes de la fórmula



en la que

Y significa un átomo de halógeno o un grupo ciano,

$V_1$  significa un átomo de hidrógeno o un grupo metílico,

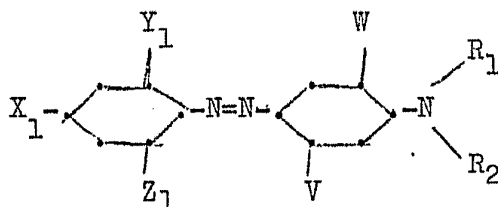
20. R significa un grupo alquílico o cianoetílico inferior, y



$R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  y X tienen la significación indicada.

5. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se utilizan colorantes de la fórmula

5.

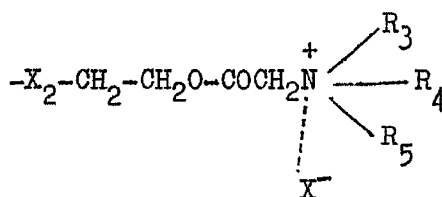


en la que

10.  $X_1$  significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo beta-(amino cuaternario)-aciloxi, ciano, carbalcoxi, alquilsulfonílico, fenilazo o en especial un grupo nitro,
15.  $Y_1$  significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo nitro, alquílico, alcoxi, beta-(amino cuaternario)aciloxi o ciano, y
- $Z_1$  significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, V significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo alquílico o acilamino,
20. W significa un átomo de hidrógeno, un grupo alquílico o alcoxi,  $R_1$  significa un grupo alquílico, cianalquílico,



- bencílico, alcoxialquílico o aciloxialquílico y  $R_2$  significa un átomo de hidrógeno o un grupo alquílico o fenílico eventualmente sustituido, y en donde se entiende por grupo beta-(amino cuaternario)
5. aciloxi, un sustituyente de la fórmula



10. en la que

$\text{-X}_2\text{-}$  significa un puente  $\text{-O-}$ ,  $\text{-S-}$ ,  $\text{-NH-}$ ,  $\text{-SO}_2\text{-}$ ,  $\text{-NHSO}_2\text{-}$ ,  $\text{-SO}_2\text{NH-}$ ,  $\text{-CONH-}$ ,  $\text{-NHCO-}$  y

$R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  y X tienen la significación indicada, y donde por lo menos uno de los radicales  $X_1$  o  $Y_2$  representa el grupo beta-(amino cuaternario)aciloxi

15. arriba definido.

6. Procedimiento para teñir y estampar polimerizados o mezclas de polimerizados de acrilonitrilo o bien dicianetileno asimétrico.

Según se describe y reivindica en la presente



memoria descriptiva que consta de 29 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 1 Diciembre 1966

p.a.

**JAIME ISERO**

firmado: LUIS DEL CASTILLO