

CAS 1-6994



89272

389272

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

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>D 06</u>
SUBCLASE <u>P</u>

por "PROCEDIMIENTO PARA TEÑIR MATERIAL TEXTIL CONTENIENDO GRUPOS AMINO O AMIDO", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

En atención a las prescripciones agravadas en muchos lugares para la protección de las aguas frente al ensuciado, el teñido de materiales textiles según métodos usuales se caracteriza por la desventaja de que se consumen y se contaminan grandes cantidades de agua. Por consiguiente se ha propuesto teñir materiales textiles en baños de teñido a base de disolventes orgánicos.

La presente invención se refiere pues a este problema. El objeto de la invención es por ello un proce-

389272

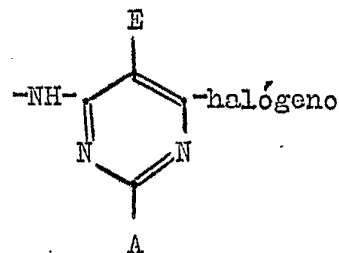
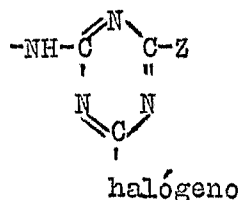


- dimiento para teñir material textil conteniendo grupos amino o amido, que se caracteriza porque en una solución homogénea de uno o varios colorantes que contienen en cada caso por lo menos un grupo de ácido sulfónico libre y por lo menos un grupo fibroreactivo se tiñe en un hidrocarburo alifático clorado que hierve de preferencia a por lo menos 70°C en mezcla con hasta el 50% de un disolvente hidrófilo, de preferencia en el punto de ebullición de la mezcla de disolventes orgánicos.
- 5.
10. Como colorantes utilizables en la invención pueden entrar en consideración aquellos que contienen no solo por lo menos un grupo de ácido sulfónico sino también por lo menos un grupo fibrorreactivo. Los colorantes pueden pertenecer a las clases de colorante más diferentes, como las
15. clases de los colorantes monoazoicos, disazoicos y poliazoicos, colorantes de antraquinona, perinona, quinoftalona, oxacina, colorantes nitro, ftalocianínicos, de estireno y metínicos, inclusive los colorantes estirílicos, azametínicos, polimetínicos y azoestirílicos.
20. Como agrupaciones fibroreactivas, que son aptas para la reacción con el sustrato bajo formación de un enlace covalente son de citar: los grupos cloromaleinilamino, la agrupación de propiol, grupos mono- y diclorocrotonilamínicos, grupos bromo - o cloroacrilamínicos, grupos acrila-

389272



- mínicos, grupos vinilsulfónicos y en especial las agrupaciones que contienen un sustituyente lábil, que son fácilmente desdoblables bajo arrastre del par de electrones de enlace, por ejemplo grupos de éster de ácido sulfúrico o de ácido tiosulfúrico enlazados alifáticamente y grupos sulfonílicos o sulfoniloxi enlazados alifáticamente o átomos de halógeno, en especial un átomo de cloro enlazado alifáticamente. Convenientemente, estos sustituyentes lábiles se encuentran en posición alfa o beta de un radical alifático, que está enlazado en la molécula de colorante sobre un grupo aminocarbonílico o aminosulfonílico; en los colorantes que entran en consideración, que contienen en calidad de sustituyentes lábiles, átomos de halógeno, estos átomos de halógeno intercambiables pueden encontrarse asimismo por ejemplo en un radical acetílico o en posición alfa y beta de un radical propionílico. Ejemplos de tales radicales son por ejemplo los grupos cloro- o alfa, beta-dicloro- o dibromopropionilamino o grupos alfa- cloroacetilamino. De preferencia se hallan sin embargo los átomos de halógeno desdoblables en un radical heterocíclico que contiene de preferencia de dos a cinco heteroátomos de anillo, en especial átomos de nitrógeno de anillo, como por ejemplo en un anillo de ftalacina, piridacina, piridazona, quinoxalina, quinazolina, oxazol, tiazol, pero sobre todo en un anillo de pirimidina o en especial triacina, por ejemplo en una agrupación de la fórmula
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



5. en donde

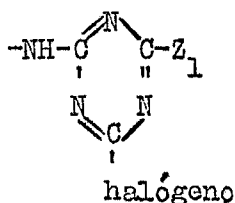
Z significa un átomo de hidrógeno, un grupo amino eventualmente substituido, un grupo oxo o mercapto eterificado o un átomo de halógeno o un grupo alquílico, arílico o aralquílico,

10. A significa halógeno o alquilsulfonilo y

E significa hidrógeno o halógeno.

Los átomos de halógeno son átomos de fluor y de bromo, sin embargo de preferencia de cloro. De interés especial es la utilización de colorantes, que contienen la agrupación de la fórmula

15.



389272

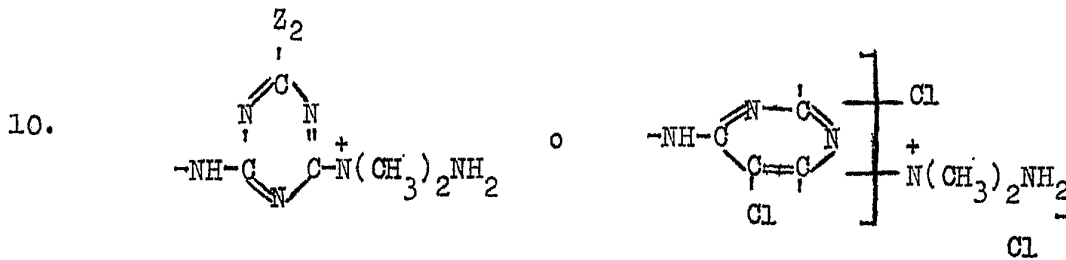


1971

en donde

Z₁ significa un átomo de cloro, un grupo NH₂ o el radical de una amina alifática o aromática o de un alcohol,

- 5. además tales grupos fibroreactivos, cuyo substituyente desdoblable muestra un grupo de amonio cuaternario o hidrazíni-oo enlazado en especial a un átomo de carbono de un radical heterocíclico, es decir un grupo de la fórmula



en donde

- 15. Z₂ significa un átomo de hidrógeno, un grupo amino eventualmente substituido o un grupo oxi o mercapto eterificado.

Los colorantes fibrorreactivos conteniendo grupos sulfónicos, que se utilizan según la presente invención, pue-

- 20. den mostrar además los grupos fibroreactivos siguientes: radicales de 2-metiltio-4-fluorpirimidin-5-carbonilo, 2,4-bis(fenil-sulfonil)-triacinil-6-, 2-(3'-carboxifenil)-sulfonil-4-cloro-triacinil-6-, 2-(3'-sulfofenil)-sulfonil-4-clo-



389272

- rotriacinil-6-, 2,4-bis-(3'-carboxifenil-sulfonil-1')-triacinil-6-, 2-carboxi-metilsulfonil-pirimidil-4-, 2-metil-sulfonil-6-metil-pirimidinil-4-, 2-fenilsulfonil-6-etil-pirimidinil-4-, 2,6-bismetilsulfonil-pirimidinil-6-, 2,6-bis-metil-sulfonil-5-cloro-pirimidinil-4-, 2,4-bis-metilsulfonil-pirimidinil-5-sulfonilo, 2-metilsulfonil-pirimidinil-4-, 2-fenilsulfonil-pirimidinil-4-, 2-triclorometilsulfonil-6-metil-pirimidinil-4-, 2-metilsulfonil-5-cloro-6-metilpirimidinil-4-, 2-metil-sulfonil-5-bromo-6-metil-pirimidinil-4-, 2-metilsulfonil-5-cloro-6-etil-pirimidinil-4-, 2-metilsulfonil-5-cloro-6-clorometil-pirimidinil-4-, 2-metilsulfonil-4-cloro-6-metil-pirimidin-5-sulfonilo, 2-metilsulfonil-5-nitro-6-metil-pirimidinil-4-, 2,5,6-tris-metilsulfonil-pirimidinil-4-, 2-metilsulfonil-5,6-dimetil-pirimidinil-4-, 2-etilsulfonil-5-cloro-6-metil-pirimidinil-4-, 2-metilsulfonil-6-cloro-pirimidinil-4-, 2,6-bis-metilsulfonil-5-cloro-pirimidinil-4-, 2-metilsulfonil-6-carboxi-pirimidinil-4-, 2-metilsulfonil-5-sulfo-pirimidinil-4-, 2-metilsulfonil-6-carbometoxi-pirimidinil-4-, 2-metilsulfonil-5-carboxi-pirimidinil-4-, 2-metilsulfonil-5-ciano-6-metoxi-pirimidinil-4-, 2-metilsulfonil-5-cloro-pirimidinil-4-, 2-sulfoetilsulfonil-6-metil-pirimidinil-4-, 2-metilsulfonil-5-bromo-pirimidinil-4-, 2-fenilsulfonil-5-cloro-pirimidinil-4-, 2-carboximetilsulfonil-5-cloro-6-metil-pirimidinil-4-, 2-metilsulfonil-cloro-pirimidin-4- y -5-carbonilo, 2,6-bis-(metilsulfonil)-pirimidin-4- o bien -5-carbonilo, 2-etilsulfonil-6-cloro-

389272



- pirimidin-5-carbonilo, 2-4-bis-(metilsulfonil)-pirimidin-5-sulfonilo, 2-metilsulfonil-4-cloro-6-metilpirimidin-5-sulfonilo o bien -carbonilo, 2,4-dicloro-5-fluor-pirimidin-6-ilo, 2-clorobenzotiazol-5-o bien -6-carbonilo o -5- o bien
5. -6-sulfonilo, 2-arilsulfonil- o 2-arilsulfonil-benzotiazol-5- o bien -6-carbonilo o -5- o bien -6-sulfonilo, como 2-metilsulfonil- o bien 2-etilsulfonil-benzotiazol-5- o bien -6-sulfonilo o -carbonilo, 2-fenilsulfonil-benzotiazol-5- o bien -6-sulfonilo o -carbonilo y los derivados correspondientes de 2-sulfonilbenzotiazol-5- o bien -6-carbonilo o
10. -sulfonilo, que contienen grupos sulfónicos en el anillo bencénico condensado, como 2-clorobenzotiazol-5- o bien -6-carbonilo o -sulfonilo, 2-clorobenzimidazol-5- o bien -6-carbonilo o -sulfonilo, 2-cloro-1-metilbencilidazol-5- o
15. bien -6-carbonilo o -sulfonilo, 2-cloro-4-metiltiazol-(1,3)-5-carbonilo o -4- o -5-sulfonilo y el N-oxido del radical cloro- o bien 4-nitroquinolin-5-carbonílico. Además se citan los radicales de 2,2,3,3-tetrafluor-ciclobutancarbonil-
20. 1- o -sulfonil-1-, 2-fluor-2-cloro-3,3-difluorociclobutan-1-carbonil- y beta-(2,2,3,3-tetrafluor-ciclobutil-1)-acrililo, alfa- o beta-bromoacrililo y alfa- o beta-alquil- o -arilsulfonilo-acrililo.

Los colorantes según la definición a utilizar de acuerdo con la invención son en su mayoría conocidos. Pueden prepararse según métodos usuales, por ejemplo mediante acila-

25.

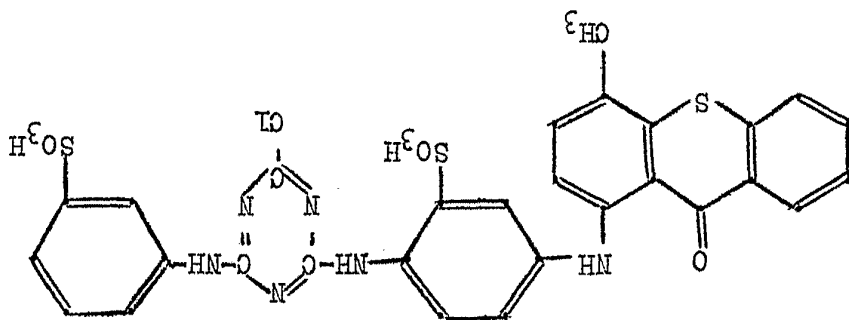
389272



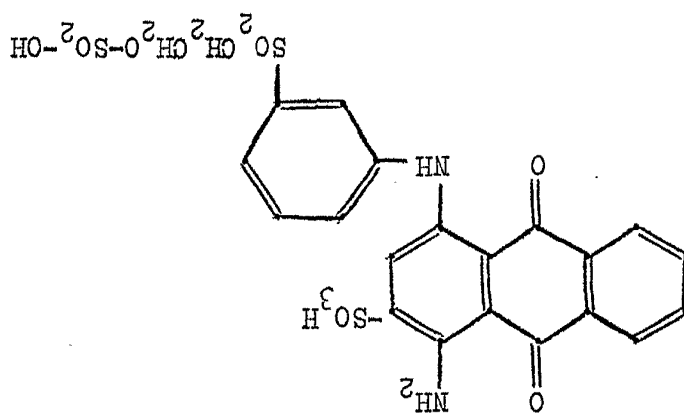
- ción de colorantes que muestran grupos amino primarios o secundarios de las clases citadas al inicio, en especial de las series de la antraquinona, ftalocianina o azoica con agentes de acilación, que contienen uno o varios grupos aptos para reacción. Como tales agentes de acilación se citan por ejemplo los anhídridos o cloruros de los ácidos que corresponden a los radicales acilamino alifáticos arriba relacionados, por ejemplo el ácido acrílico, el ácido propiónico, el ácido cloromaleico, el ácido cloroacrílico, el ácido alfa, beta-dibromopropiónico, el ácido beta-cloropropiónico, etc., pero sobre todo los haluros correspondientes a los radicales reactivos heterocíclicos.
- 5.
- 10.

- Son en especial ventajosos aquellos colorantes, que muestran grupos heterocíclicos reactivos con por lo menos dos heteroátomos, como en especial los radicales halógeno-triacinílicos, que llevan radicales fenoxi, alcoxi, alcoxialcoxi y arilamino, los radicales heterocíclicos, que llevan grupos que ceden sulfonilo, los radicales heterocíclicos, que muestran heterociclos conteniendo fluor, como en especial los radicales pirimidílicos conteniendo fluor, así como aquellos colorantes, que muestran como grupo reactivo ácidos grasos C_{1-4} halogenados.
- 15.
- 20.

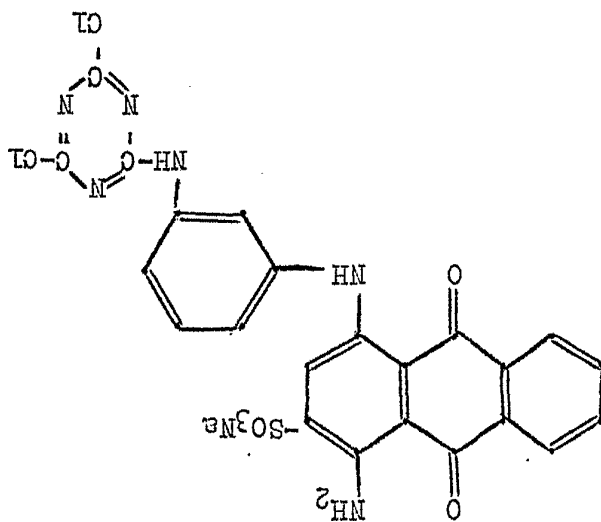
Como ejemplos de tales colorantes, que pueden utilizarse según la invención, se relacionan los siguientes:



15.



10.

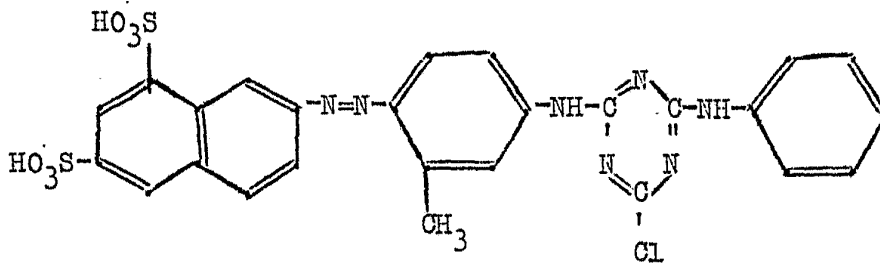


5.

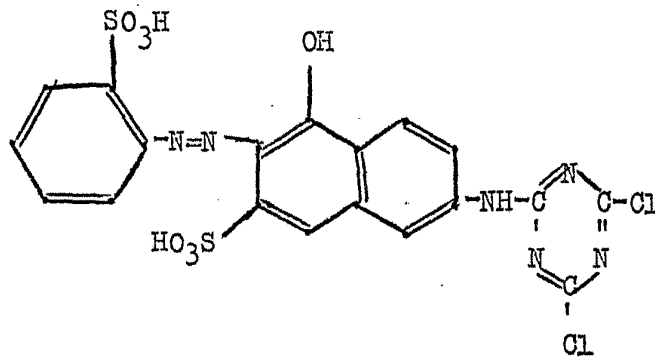
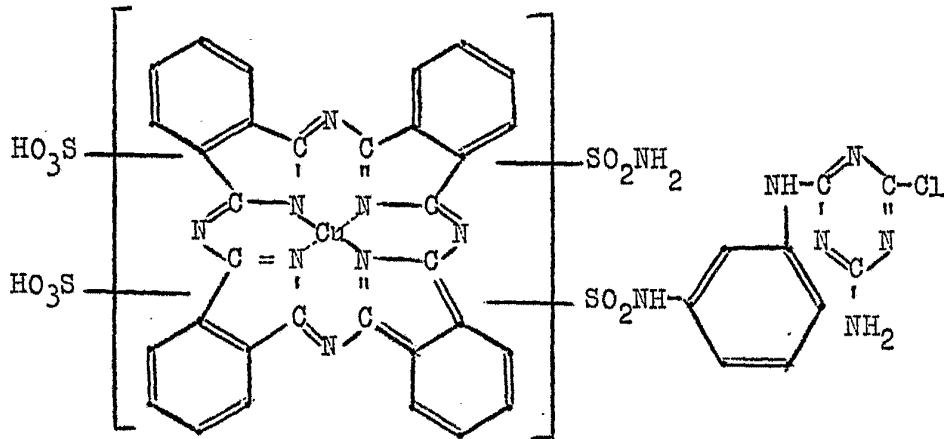


389272

389272



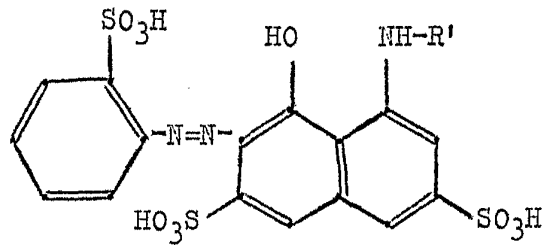
5.



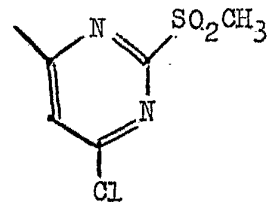
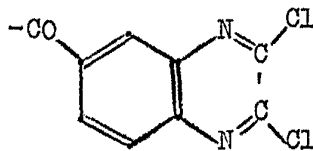
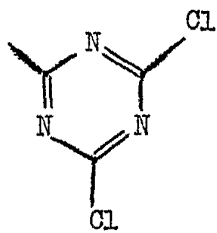
15.

así como

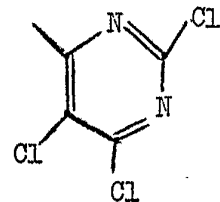
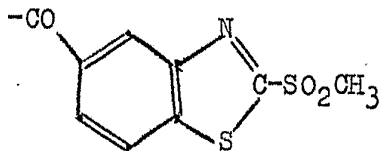
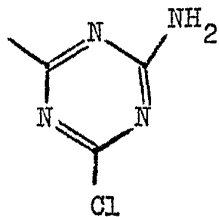
389272



5. En donde R' significa un grupo de las fórmulas

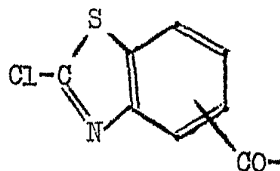


10.



o

15.



389272

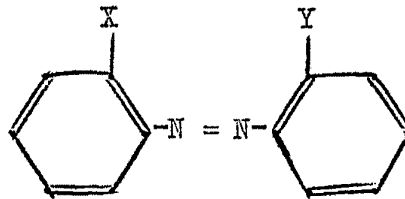


Además pueden utilizarse asimismo los colorantes según la definición, que contienen metal pesado en enlace complejo.

5. Como metales pesados pueden entrar en consideración manganeso, hierro, de preferencia cromo, cobalto, níquel y sobre todo cobre.

Tales complejos de colorante se derivan de preferencia de aquellos colorantes azoicos, que contienen un grupo de la fórmula

10.



en la que

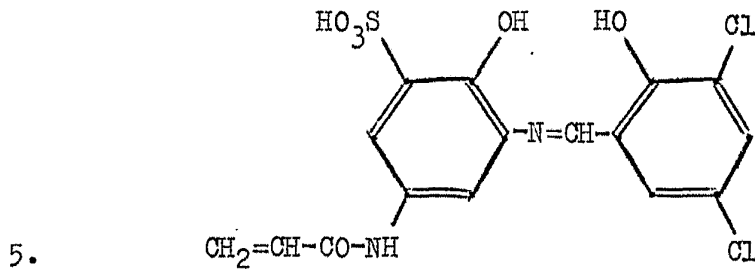
15. X e Y son, cada una, grupos hidroxílicos, grupos carboxílicos, grupos amino o grupos alquil-sulfonilamino.

Sin embargo también pueden entrar en consideración colorantes de la serie de la ftalocianina.

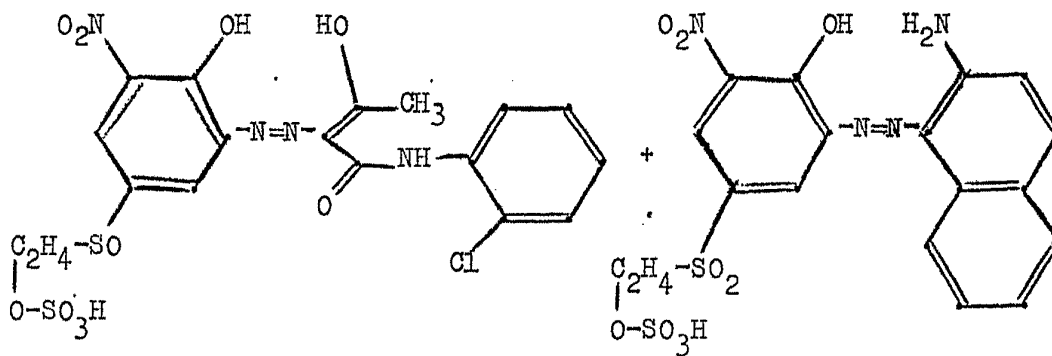
20. Como ejemplos de complejos metálicos fibroreactivos apropiados, conteniendo grupos de ácido sulfónico, se citan



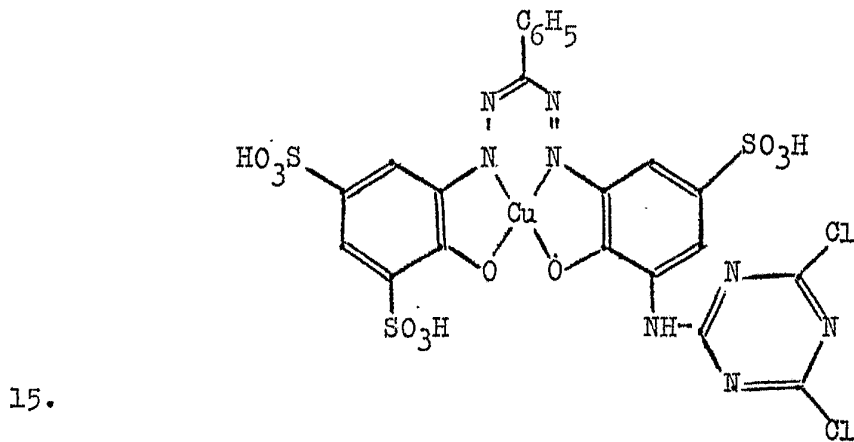
por ejemplo los siguientes:



Complejo de cromo 1 : 2

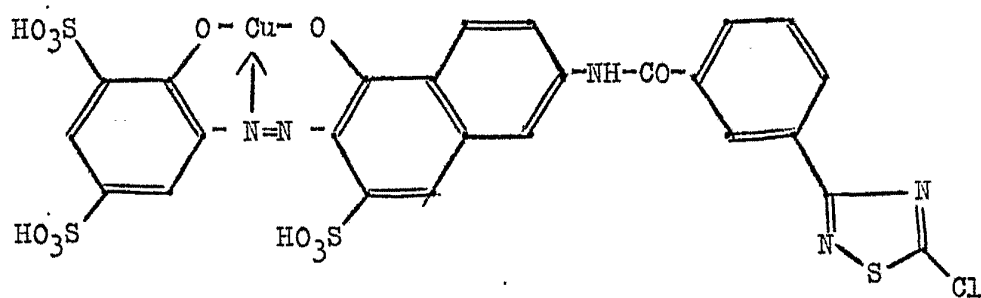
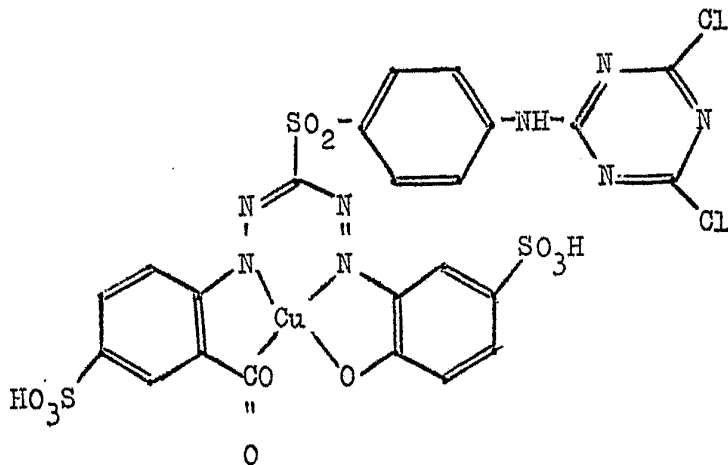


Complejo mixto de cobalto 1 : 2

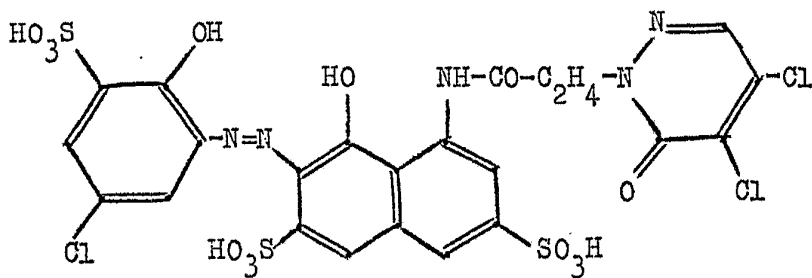




5.



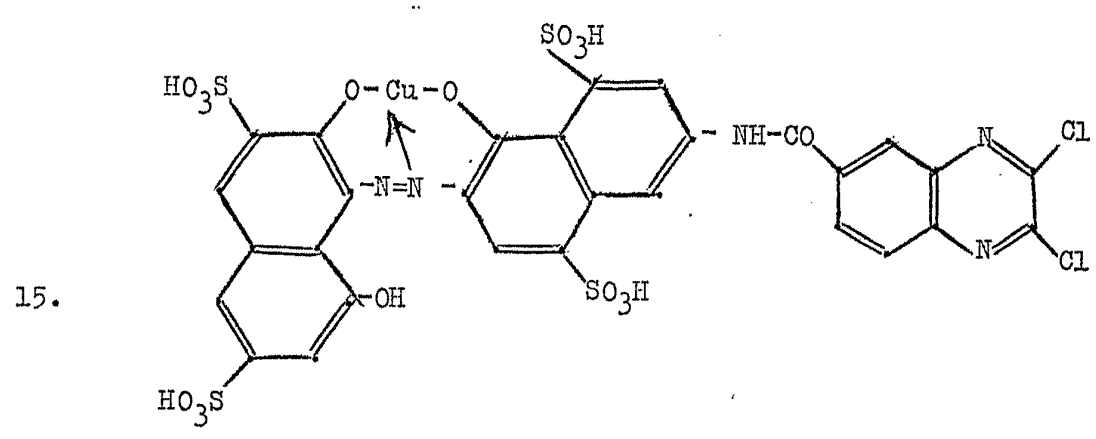
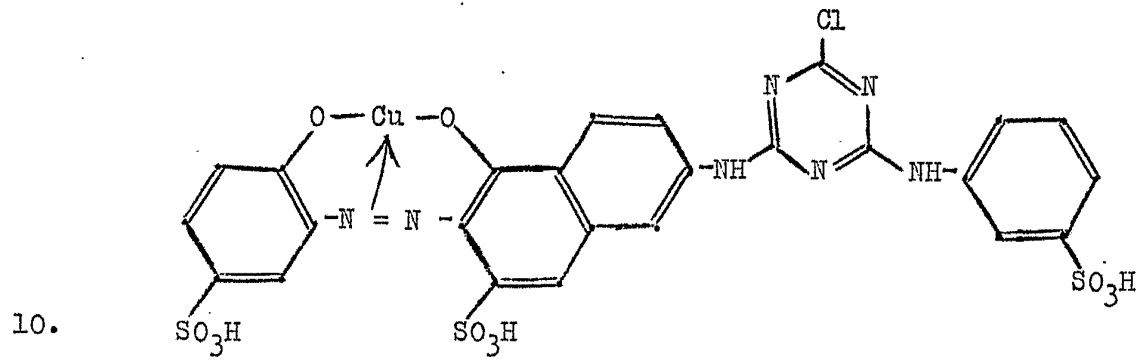
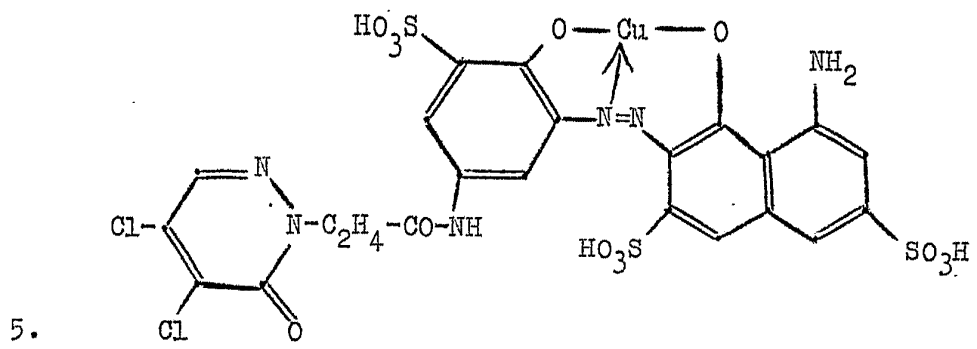
10.

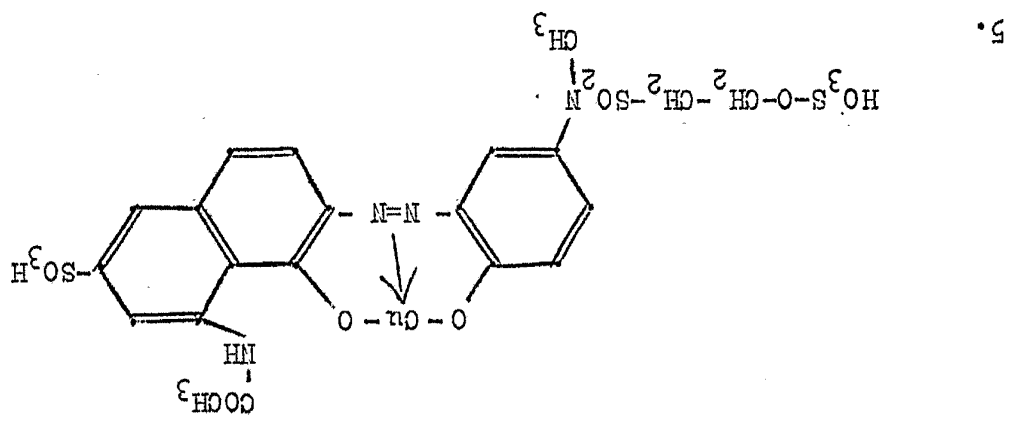
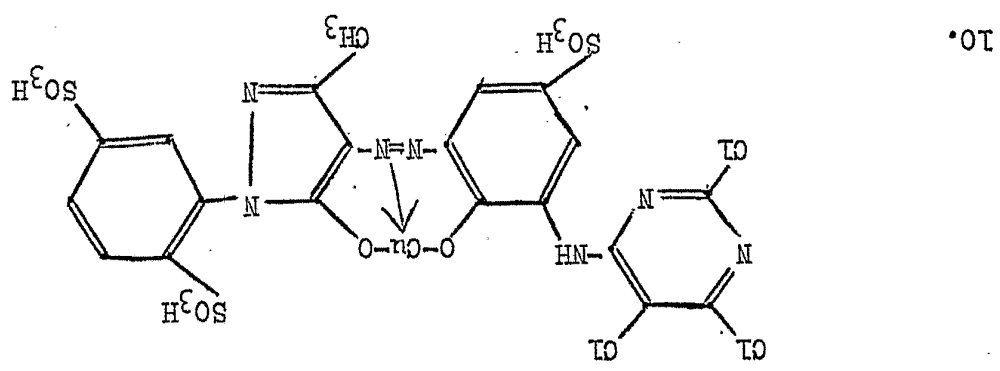
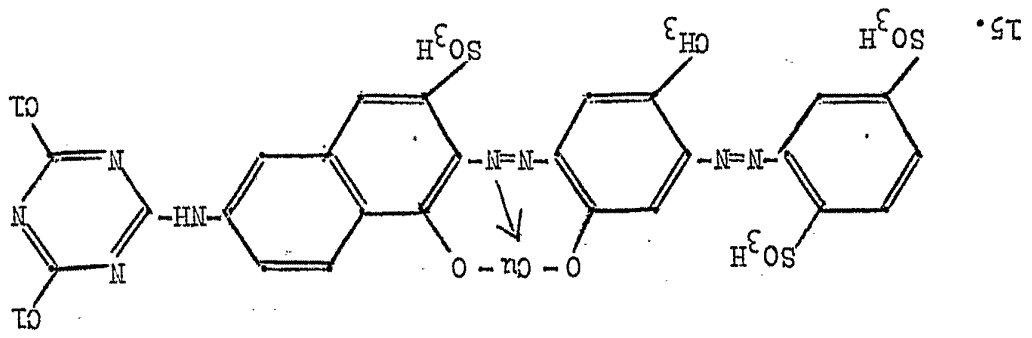


15.

Complejo de cromo 1 : 1

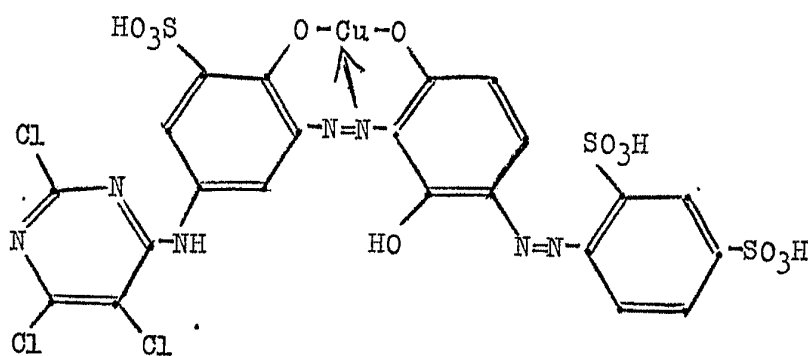
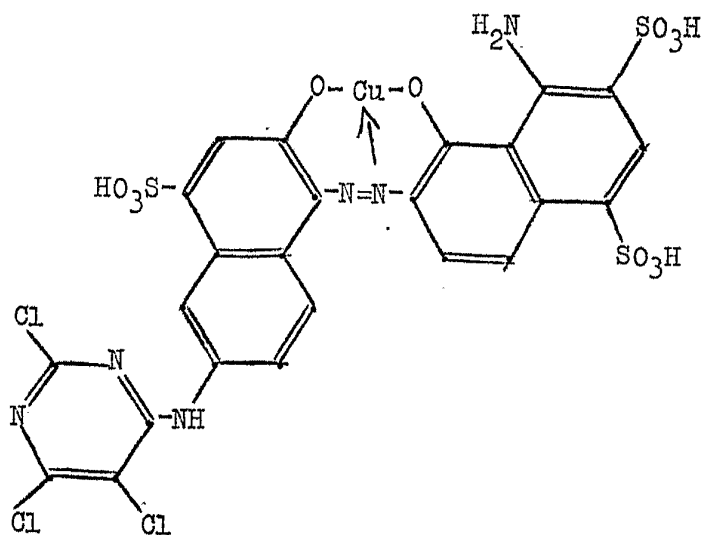
389272 1971





389272

389272



389272



1971

- monometílico, etílico y butílico de etilenglicol y éter monometílico o etílico de dietilenglicol y éter monometílico o monoetílico de dietilenglicol, tioglicol, carbonato etilénico, gamma-butirolactona y en especial los grupos de los
5. disolventes hidrófilos, apróticos miscibles con agua, que hierven por encima de 120°C, como N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, triamida del ácido N-hexametilfosfórico, N-metilpirrolidona, 1,5-dimetilpirrolidona, N,N-dimetilmetoxiacetamida, N,N,N',N'-tetrametilurea, tetrametilenurea, tetrametilensulfona (sulfolan), 3-metilsulfolan y sulfóxido dimetílico.
- 10.

- Las mezclas ventajosas de estos disolventes contienen de 98 a 60, de preferencia de 97 a 70% en peso del hidrocarburo alifático halogenado y de 2 a 40, de preferencia
15. de 3 a 30% en peso de los componentes hidrófilos.

- En las mezclas de disolventes ventajosas se utiliza en calidad de hidrocarburos alifáticos clorados, dicloroetileno y en especial percloroetileno en mezcla con un disolvente hidrófilo, o la amida o la lactama de un ácido graso inferior, en especial N,N-dimetilacetamida o N,N-dimetilformamida o disolventes conteniendo fósforo, como triamida de ácido N-hexametilfosfórico en mezcla con un hidrocarburo alifático clorado. Mezclas de disolventes especialmente buenas constan de: percloroetileno/N,N-dimetilformamida,
- 20.

389272



tricloroetileno/N,N-dimetilformamida, percloroetileno/N,N-dimetilacetamida, o percloroetileno/triamida del ácido N-hexametilfosfórico.

- El presente procedimiento de teñido es apropiado para
5. teñir material textil conteniendo grupos amino y amido, como fibras modacrílicas determinadas, por ejemplo con polipropileno modificado con aminas, fibras de poliéster modificadas conteniendo grupos amino y de preferencia material de poliamida sintética, sobre todo amida del ácido poli-
10. (hexameten-aripínico) o nylon 6,6, (poli(omega-caprolactama) o nylon 6, amida del ácido poli(hexametilensebácico) o nylon 6,10 o ácido poli(11-amino-undecánico) o nylon 11, así como material de poliamida natural, como lana.

- En la tinción por extracción puede presentarse el
15. material textil a teñir en forma de material a granel, velos, hilos o como género de punto o tejidos. Se tiñe en forma a granel o en forma elaborada sobre dispositivo mecánico en un baño estacionario, en especial en máquinas de teñido al ancho, tinas de aspaderas, aparatos de teñir bobinas cruzadas o máquinas de teñido similares, apropiadas para ello,
20. según la naturaleza del género a teñir.

La tintorería puede efectuarse en aparatos o recipientes de teñido, que se hallan en contacto con la atmós-

389272



fera exterior (eventualmente mediante un refrigerador por reflujo) o en recipiente cerrado, como recipientes a presión, con o sin presión.

5. Se tñe a una temperatura de unos 40 a 130°C, de preferencia a una temperatura, en la que el material textil no es dañado, por ejemplo poliamida a 105°C, durante unos 30 a 50 minutos.

10. Tras alcanzar la profundidad de color deseada, se extrae el género teñido del baño de teñido y se trata posteriormente en forma conveniente con un intensificador de pureza usual en el mercado, disuelto en por ejemplo percloroetileno. Para la eliminación del disolvente todavía adherido se trata el material a continuación o con vapor o con una corriente de aire caliente.

15. Otra ventaja del procedimiento de teñido según la invención, es la reducción del tiempo de teñido frente al procedimiento de teñido tradicional.

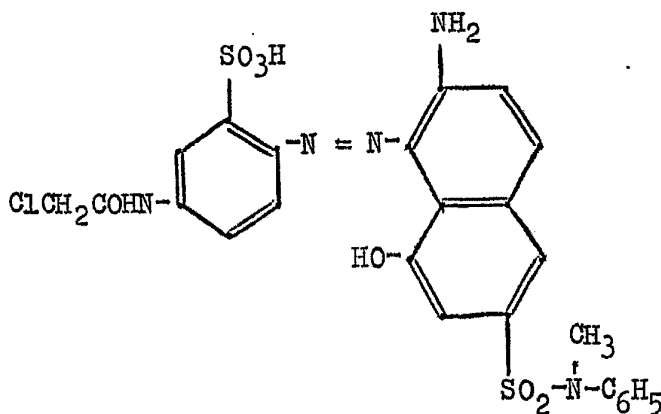
20. En los ejemplos siguientes, las partes, mientras no se indique lo contrario, significan partes en peso, los porcentajes tantos por cientos sobre el peso, y las temperaturas se indican en grados celsius.

389272



Ejemplo 1

0,3 partes del colorante de la fórmula



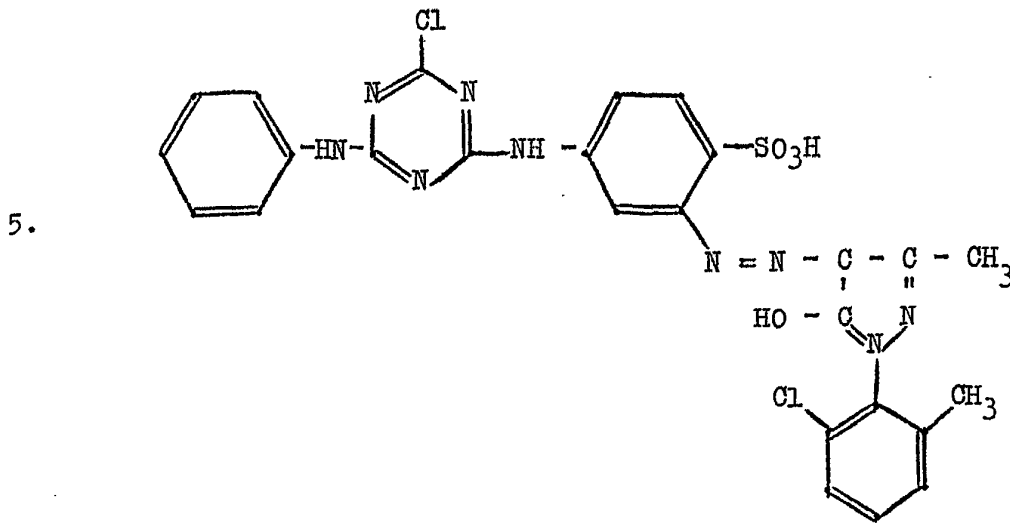
10. se disuelven en 16 partes de N,N-dimetilformamida y se des-
lie con 145 partes de percloroetileno. En este baño se ti-
ñen cinco partes de género de punto de poliáida durante 40
minutos y a 105°, a continuación el género de punto se ex-
trae del baño de teñido. De 1 a 2 partes de un amplificador de
limpieza usual en el mercado, como se utiliza en la limpieza
química, se disuelven en 160 partes de percloroetileno, y el
15. género de punto teñido se trata durante 10 minutos a 50° en
este baño. A continuación el material se seca en corriente
de aire caliente. Resulta una tinción roja igual con pro-
piedades características.

389272



Ejemplo 2

0,8 partes del colorante de la fórmula



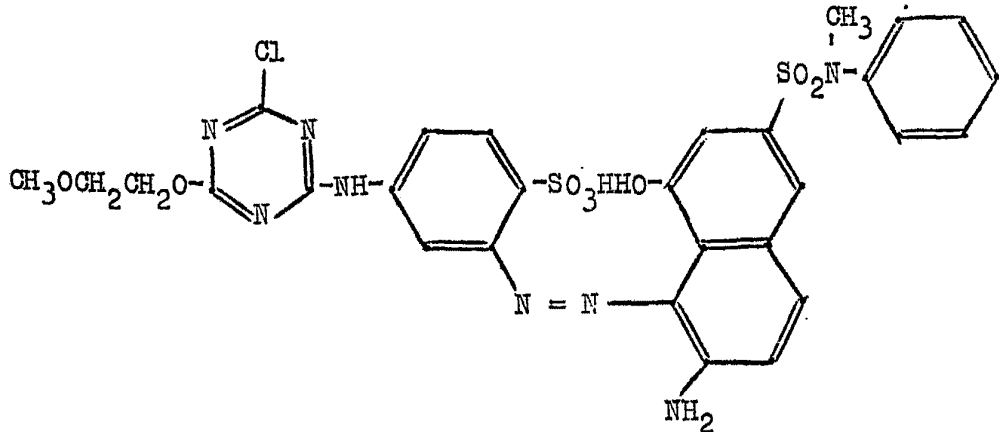
10. se disuelven en 19 partes de N,N-dimetilformamida y se des-
lie con 288 partes de tricloroetileno. En este baño se ti-
ñen durante 45 minutos y a unos 85° diez partes de un géne-
ro de punto de poliamida-6,6, y a continuación se extrae del
baño de teñido. De 1 a 2 partes de un amplificador de lim-
pieza usual en el mercado, como se utiliza en la limpieza
15. química, se disuelve en 320 partes de percloroetileno y el
género de punto teñido se trata durante 10 minutos a 50° en
este baño. A continuación, el material se seca en corrien-
te de aire caliente. Resulta una tinción amarilla igual con
20. buenas propiedades.



389272

Ejemplo 3

0,2 partes de un colorante de la fórmula



10. se disuelven en 19 partes de N,N-dimetilacetamida y se des-
lie con 288 partes de percloroetileno. En este baño se tiñe
durante 45 minutos a 105° 10 partes de un tejido de punto
de poliamida-6,6 y a continuación se extrae del baño de te-
fido. De 1 a 2 partes de un amplificador de limpieza usual
en el mercado, como se utiliza en la limpieza química, se
disuelven en 320 partes de percloroetileno y el género de
15. punto teñido se trata durante 10 minutos a 50°. A continua-
ción se seca el género de punto teñido en corriente de aire
caliente. Resulta una tinción rojo escarlata igual con pro-
piedades buenas.

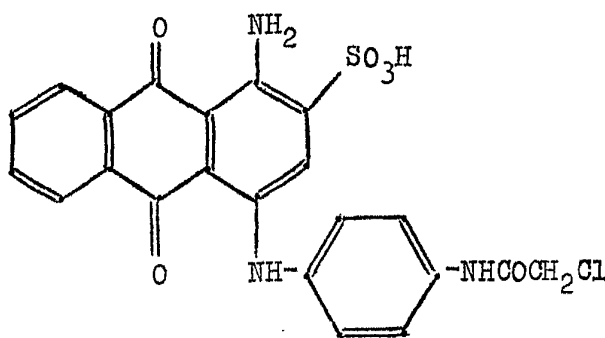
389272



Ejemplo 4

0,2 partes de un colorante de la fórmula

5.



10.

se disuelven en 19 partes de N,N-dimetilformamida y se des-
lie con 288 partes de percloroetileno. En este baño se tñen
10 partes de un tejido de lana durante 45 minutos y a 90°.

15.

A continuación el tejido teñido se extrae del baño de teñi-
do. De 1 a 2 partes de un amplificador de limpieza usual en
el mercado, como se utiliza en la limpieza química, se di-
suelven en 320 partes de percloroetileno y el tejido teñido
se trata en este baño durante 10 minutos a 150°. A conti-
nuación el material se seca en corriente de aire caliente.
Resulta una tinción azul igual con buenas propiedades.

20.

Si se utiliza en lugar de las 19 partes de N,N-dime-
tilformamida 15 partes de triamida del ácido N-hexametil-

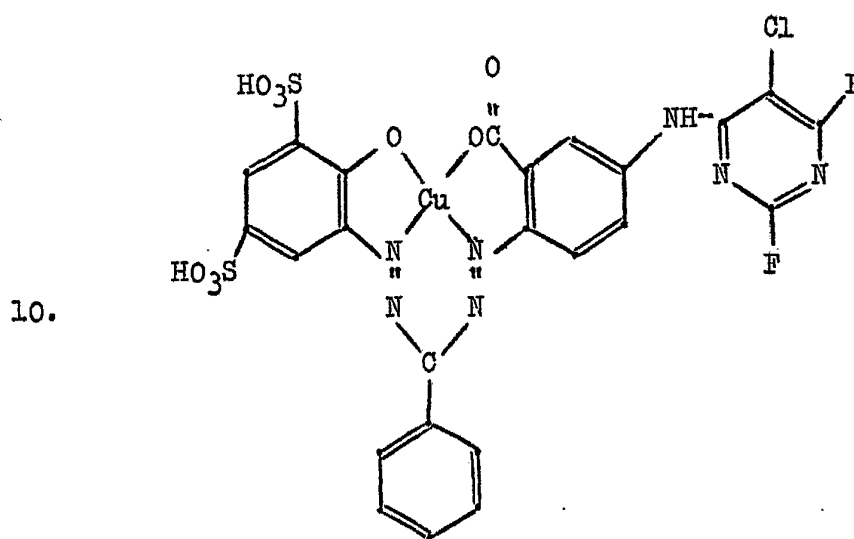
389272



fosfórico y se procede usualmente a como se indica en el ejemplo 4, se obtiene material teñido en forma igualmente buena.

Ejemplo 5

5. 0,2 partes de un colorante de la fórmula



15. se disuelven en 19 partes de N,N-dimetilformamida y se des-
lie con 288 partes de percloroetileno. En este baño de teñi-
do se tifican 10 partes de un hilo para labores de poliamida-
6,6 o de lana durante 45 minutos a 121°. A continuación se
enjuaga en un nuevo baño en percloroetileno puro durante 10
20. minutos a 50°. Luego el material teñido se seca en corrien-
te de aire caliente. Resulta una tinción azul igual con
propiedades características.



REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza núm. 4031/70 del 17 de Marzo de 1.970.

5. 1. Procedimiento para teñir material textil conteniendo grupos amino o amido, caracterizado porque se tiñe en una solución homogénea de uno o varios colorantes que contienen cada uno por lo menos un grupo de ácido sulfónico libre y por lo menos un grupo fibrorreactivo, en un hidrocarburo alifático oloroso en mezcla con hasta el 50% de un disolvente hidrófilo.
10. 2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se tiñe en el punto de ebullición de la mezcla de disolventes orgánicos.
15. 3. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla de disolventes contiene de 98 a 60, de preferencia de 97 a 70, por ciento en peso del hidrocarburo alifático halogenado y de 2 a 40, de preferencia de 3 a 30, por ciento en peso de los componentes hidrófilos.

389272



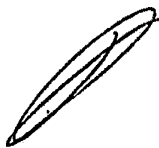
4. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque en calidad de mezcla de disolventes se utiliza tricloroetileno en mezcla con un disolvente hidrófilo.

5. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque en calidad de mezcla de disolventes se utiliza percloroetileno en mezcla con un disolvente hidrófilo.

10. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque en calidad de mezcla de disolventes se utiliza la amida o la lactama de un ácido graso inferior, en especial N,N-dimetilacetamida o N,N-dimetilformamida, en mezcla con un hidrocarburo alifático clorado.

15. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque en calidad de mezcla de disolventes se utiliza un disolvente conteniendo fósforo, en especial triamida del ácido N-hexametilfosfórico, en mezcla con un hidrocarburo alifático clorado.

20. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque en calidad de mezcla de disolventes se utiliza percloroetileno[N,N-dimetilformamida o tricloroetileno] N,N-dimetilformamida o percloroetileno[N,N-dimetilacetamida o percloroetileno]triamida del ácido N-hexametilfosfórico.



389272



9. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque se utiliza colorantes fibrorreactivos conteniendo grupos de ácido sulfónico, que en calidad de grupos fibrorreactivos muestran grupos heterocíclicos.
5. 10. Procedimiento, según la reivindicación 9, caracterizado porque el grupo fibrorreactivo heterocíclico muestra por lo menos dos heteroátomos, como en especial el radical halógeno-s-triacílico, que contiene radicales fenoxi, alcoxi, alcoxi-alcoxi y arilamino.
10. 11. Procedimiento, según la reivindicación 10, caracterizado porque el grupo heterocíclico es un radical s-triacínico.
15. 12. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque se utiliza colorantes fibrorreactivos conteniendo grupos de ácido sulfónico que en calidad de grupos fibrorreactivos contienen un radical de un ácido graso C₁₋₄ halogenado.
20. 13. Procedimiento, según la reivindicación 9, caracterizado porque se utiliza colorantes fibrorreactivos conteniendo grupos de ácido sulfónico, que en calidad de grupo fibrorreactivo contienen un radical pirimidílico conteniendo fluor.

389272



14. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque se utiliza colorantes reactivos ácidos exentos de metal.
15. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque se utiliza colorantes reactivos ácidos conteniendo metal.
16. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque se tiñe material de poliamida natural y sintética.
10. 17. Procedimiento, según la reivindicación 16, caracterizado porque se tiñe lana.
18. Procedimiento, según la reivindicación 16, caracterizado porque se tiñe material de poliamida sintética.
15. 19. Procedimiento para teñir material textil conteniendo grupos amino - amido.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de 30 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 16 de Marzo de 1.971

p.a.

~~JAIME ISERN~~

Firmado: JOSE RODRIGUEZ