



C E R T I F I C A D O
D E
A D I C I O N

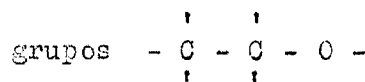
251285

por "MEJORAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL No 229 353",
por "PROCEDIMIENTO PARA EL TEÑIDO DE FIBRAS QUE CONTIENEN NI-
TROGENO", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, do-
miciliada en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento
para el oscado de tinturas que han sido producidas sobre fi-
bras que contienen nitrógeno con ftalocianinas de cobre sulfo-
nadas en baño ácido en presencia de compuestos que presentan
5. por lo menos un átomo de nitrógeno básico, con el cual está
enlazado por lo menos un radical que contiene una cadena de
éter poliglicólico, a cuyo efecto la molécula contiene por
lo menos tres



251285



(preferentemente grupos $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) y por lo menos 4 átomos de carbono que no pertenecen a un grupo de esta naturaleza. El procedimiento se caracteriza porque se aumenta el pH del baño tintóreo más allá de 6, después de que las fibras hayan absorbido la cantidad deseada de colorante.

5.

El procedimiento puede ser llevado a cabo con cualesquiera fibras que contienen nitrógeno, teñidas del modo indicado, por ejemplo seda, fibras poliamídicas a base de epsilon-caprolactamo, o tales a base de ácido adípico y hexametilendiamina. El procedimiento, no obstante, ofrece ventajas particulares con tinturas de lana, además también con fibras mixtas a base de lana y fibras poliamídicas.

10.

Como colorantes han de ser utilizados para el presente procedimiento ftalocianinas de cobre sulfonadas que pueden contener, por ejemplo 2, 3, o 4 grupos de ácido sulfónico y eventualmente, asimismo, todavía substituyentes ulteriores como átomos de halógeno, particularmente cloro, o grupos de amida de ácido sulfónico. También entran en consideración mezclas de colorantes, por ejemplo mezclas de sulfonación, cuyos componentes se distinguen en el número de los grupos de ácido sulfónico, o mezclas de ftalocianinas de cobre sulfonadas con otros colorantes apropiados para el teñido de fibras que contienen nitrógeno de baño ácido. Han de mencionarse entre éstos, por ejemplo aquellos que contienen un átomo de halógeno lábil, es decir apto para reaccionar con el material fibroso, preferentemente un átomo de cloro; además también aquellos que consisten esencialmente en compuestos de complejos de cromo o de cobalto 1 : 2 de colorantes azoicos (preferiblemente colorantes monoazoicos) que contienen en la molécula del complejo metálico por lo menos dos grupos ácidos que producen hidrosolu-

15.

20.

25.

30.

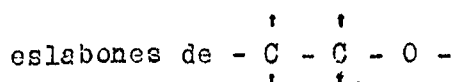


251285

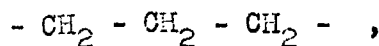
bilidad.

El teñido con las ftalocianinas de cobre sulfonadas se efectúa, como se ha indicado al principio, en presencia de compuestos que presentan por lo menos un átomo de nitrógeno básico al cual esté enlazado por lo menos un radical que contiene una cadena de éter glicólico. Esta cadena consiste en por lo menos dos

5.

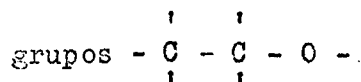


pudiendo estar enlazada directamente, o por un eslabón de puente, por ejemplo un radical alquileno, como el radical

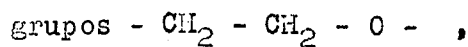


10.

con el átomo de nitrógeno. La molécula del compuesto de nitrógeno ha de contener por lo menos tres



preferentemente



El compuesto de nitrógeno tiene que contener, además, por lo menos cuatro átomos de carbono que no pertenecen a un grupo de esta naturaleza. Así, pueden contener ventajosamente, todavía por lo menos un radical alifático o alicíclico con por lo menos 8 átomos de carbono enlazados entre sí, preferentemente un radical alifático con por lo menos 12 átomos de carbono, enlazados entre sí, además también un radical aromático con cadena lateral alifática, enlazado por un átomo de aril-

15.

20.

251285



carbono al átomo de nitrógeno básico.

- De lo expuesto anteriormente resulta que en el presente procedimiento son utilizados como compuestos de naturaleza indicada que contienen nitrógeno, convenientemente, productos reaccionales de por lo menos tres moles de un óxido de alfa, beta-alquilleno por 1 mol de un compuesto orgánico que presenta por lo menos un grupo amino primario o secundario básico, o un grupo amino terciario básico y además aún un grupo hidroxilo alcohólico, sus sales o sales de amonio cuaternarias, derivadas de los mismos.
- 5.
- 10.

- Como materias de partida para la preparación de productos reaccionales de esta naturaleza entran en consideración óxidos de alfa, beta-alquilleno, como óxido de etileno, óxido de propileno, o glicida. Productos particularmente valiosos son obtenidos a partir de óxido de etileno.
- 15.

- Como compuestos orgánicos que presentan por lo menos un grupo amino primario o secundario básico, o un grupo amino terciario básico y, además aún un grupo hidroxilo alcohólico, pueden ser aplicadas aminas de la serie alifática, además de la aromática y alicíclica. De la serie alifática se citan:
- 20.

- Monoaminas, por ejemplo dietil-, butil- hexilamina, dodecilamina, cetil-, oleíl-, octadecilamina, araquidilamina, behenilamina, mezclas de estas monoaminas, además poliaminas como trietilentetramina, o las N-alkil-poliaminas correspondientes con radicales alkilo de peso molecular más elevado que contienen 8 a 22 átomos de carbono. También se puede recurrir a derivados básicos de tales aminas, como ésteres de oxiaminas con ácidos grasos superiores, por ejemplo éster de ácido graso tetracilamínico de coco, o amidas parciales de poliaminas con ácidos grasos, por ejemplo trietilentetramina monoacilada con
- 25.
- 30.

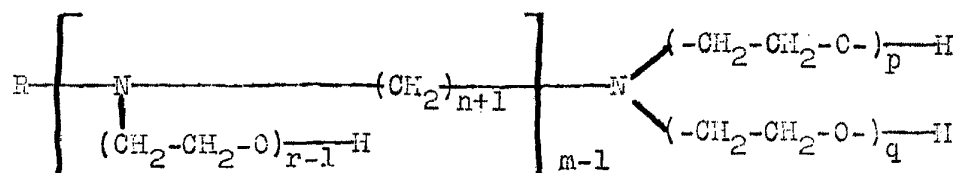
251285



5. ácido greso de coco. De las aminas de la serie aromática entran en cuenta, ante todo, aminas de la serie de bencenos y naftalinas con cadenas laterales de alkilo con por ejemplo 8 a 18 átomos de carbono. De la serie alicíclica se recurre preferentemente a aminas resinosas como abietilemina, abietilmetilamina, a la mezcla amínica correspondiente al aceite de thall que contiene, aparte de alquilaminas superiores asimismo aminas resinosas, o a la abietilemina hidrogenada. Además pueden servir como material de partida también amidinas, como amidina de ácido láurico, o ácido esteárico.

10. Productos apropiados para las finalidades del presente invento son aquellos que son obtenibles por reacción de 1 mol de una amina con por lo menos 3 moles, vg. 3 a 20 moles de un óxido de alquileo, por ejemplo el producto de transposición de 1 mol de dodecilamina con aproximadamente 6 moles de óxido de etileno, los de 1 mol de oleilamina con 6, 8, o 16 moles de óxido de etileno, además los de 1 mol de estearilamina con 4, 8, o 16 moles de óxido de etileno, el producto de transposición de monoalkilpropilendiamina, cuyo radical alkilo corresponde al radical de los ácidos grasos sebácicos con 8 moles de óxido de etileno, el producto de transposición de monoalkilpropilendiamina, cuyo radical alkilo no es ramificado y contiene 16 a 18 átomos de carbono, y 6 moles de óxido de etileno.

25. De lo antes expuesto se aprecia que los compuestos mencionados en último lugar corresponden por ejemplo a la fórmula





251285

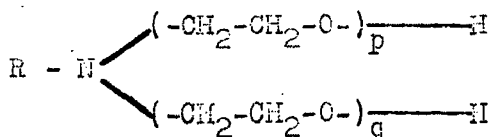
en la que significan

R un radical hidrocarburo alifático, preferentemente no ramificado, con por lo menos 12, preferiblemente 16 a 22 átomos de carbono,

5. m y n números enteros por valor de a lo sumo 2, y

p, q y r números enteros, a cuyo efecto la suma $p + q (m-1) (r-1)$ es de a lo menos 3, y a lo sumo 20.

Además se ve que los compuestos de nitrógeno de fórmula



se prestan bien para el presente procedimiento, en cuya fórmula significan

10.

R un radical hidrocarburo alifático, preferentemente no ramificado, con por lo menos 12, preferiblemente 16 a 20 átomos de carbono, y

p y q números enteros, a cuyo efecto la suma de $p + q$ es de por lo menos 3 y preferentemente 8 a 16.

15.

En lugar de los compuestos con grupos oxialkilo libres también pueden ser utilizados como medios auxiliares en el ténido los ésteres ácidos de ácidos polibásicos, por ejemplo del ácido fosfórico o sulfúrico, que se derivan de oxialkil-compuestos, o bien las sales hidrosolubles de estos ésteres, por ejemplo sales alcalinas, o sales del amoníaco o de aminas.

20.

La preparación de los productos de acumulación de óxido de etileno tiene lugar según los métodos usuales para la preparación de productos de esta naturaleza. Puede efectuarse,

25.

por ejemplo mediante transposición de los componentes en caliente. Convenientemente el óxido de alquileno no es adicional-

251285



- do a la vez a la amins, sino paulatinamente adicionándolo el aminocompuesto o bien introduciéndolo en el mismo por ejemplo en estado gaseoso o líquido, a una temperatura, a la cual el óxido de alquileno entra en reacción, vg. a 50 - 200°. Se
5. puede operar, eventualmente en vaso cerrado y bajo presión, ventajosamente a 2 - 10 at. A la mezcla reaccional pueden ser añadidos en caso de necesidad, catalizadores. Como tales entran en consideración preferentemente sustancias de reacción alcalina, como sodio metálico, hidróxidos alcalinos, carbonatos alcalinos, o sales alcalinas de ácidos carboxílicos
10. de bajo peso molecular.

- Los productos de condensación que son aplicados según la invención son solubles en agua o fácilmente dispersables en la misma. La hidrosolubilidad puede ser aumentada eventualmente
15. mediante introducción de grupos que aumentan la hidrosolubilidad. Así se puede aplicar sales de amonio cuaternarias que presentan cadenas de alquilenglicol que se derivan de óxidos de alfa, beta-alquileno y por ejemplo por adición de medios de alquilación a los productos de transposición de
20. las aminas primarias, secundarias y terciarias de la naturaleza mencionada al principio con los óxidos de etileno. Se cita la sal de amonio cuaternaria que se origina, si se cuaterniza el producto de transposición de oleilamina con 6 a 10 moles de óxido de etileno mediante sulfato de dimetilo.

25. En vez de los productos reaccionales de óxidos de alquileno con las aminas primarias, o secundarias, o terciarias, de la índole mencionada al principio, pueden utilizarse asimismo productos que son obtenidos por la incorporación de cadenas de éter poliglicólico con un número correspondiente
30. de grupos etéreos en las aminas.

25 1285



- Las cantidades de las substancias a adicionar a los baños tintóreos pueden oscilar dentro de límites relativamente amplios. La cantidad del colorante depende desde luego de la intensidad de color deseada. Se recomienda adaptar la cantidad de los compuestos que contienen nitrógeno a la del colorante de tal modo que la proporción cuantitativa sea de aproximadamente 1 : 8 - 1 : 2. La cantidad del compuesto de nitrógeno, no obstante, incluso con las tinturas claras para las que se utiliza - referido al peso de la fibra - menos que 1% de colorante, ha de ser de por lo menos 1/4% (igualmente referido al peso de la fibra). En vez de adicionar individualmente los medios auxiliares que contienen nitrógeno y los colorantes a los baños tintóreos, éstos también pueden ser elaborados previamente en proporción cuantitativa apropiada en preparaciones estables.
5.
10.
15.

- El presente procedimiento se refiere a coloraciones que hayan sido obtenidas en baño ácido, y para esta finalidad se tiñe ventajosamente en medio acético, es decir de tal manera que el baño tintóreo presente, por lo menos al principio del teñido, reacción acética. Por esta razón se añade al baño tintóreo convenientemente al principio del teñido el suficiente ácido acético para que se obtenga el pH deseado, a cuyo efecto se debe tener presente que tanto por el material fibroso, como asimismo por los colorantes que están presentes por regla general en forma de sales alcalinas, es consumida una cierta cantidad de ácido.
20.
25.

- Como es usual generalmente, al teñir fibras que contienen nitrógeno, particularmente la lana, se opera a temperatura aumentada, convenientemente, de tal manera que se inicia el proceso tintóreo propiamente dicho a unos 50 a 70°, calen-
- 30.

25 1 28 5



5. tendo a temperatura de ebullición y que se lo sigue conduciendo y lo termina a esta temperatura. También se puede después del calentamiento a unos 90° mantener el baño tintóreo durante algún tiempo a esta temperatura y no pasar a la temperatura de ebullición, sino cuando el colorante haya sido absorbido por la fibra amplia, o prácticamente en su totalidad. Eventualmente se puede teñir en aparatos apropiados, también a temperaturas de más allá de 100°, acaso a unos 107°.

10. Una vez terminado el proceso tintóreo propiamente dicho, el pH del baño es aumentado a más allá de 6.

15. Para aumentar el pH son apropiados de principio todos los compuestos hidrosolubles que presentan reacción alcalina. No obstante, para evitar, particularmente con las tinturas de lana, perjuicios de fibra, es recomendable, adicionar tales sustancias de reacción alcalina de las que incluso un cierto exceso no es apto para hacer subir el pH más que hasta aproximadamente 9, aumentando ventajosamente el pH a 8,5 - 9. Aquí se puede utilizar, convenientemente, bases que contienen nitrógeno, por ejemplo aminas como etanolaminas. En algunos casos presta buenos servicios amoníaco, mostrándose como particularmente bien adecuada también la hexametilentetramina. Son ventajosas también las sales alcalinas de ácidos fosfóricos, particularmente los ortofosfatos di- o trialcalinos, o polifosfatos. Se puede adicionar también dos o varias sustancias de acción alcalina, por ejemplo amoníaco y hexametilentetramina.

20. El postratamiento a pH aumentado requiere sólo un tiempo relativamente breve, por ejemplo unos 10 a 30 minutos. Tiene lugar convenientemente a la misma temperatura a la que ha sido teñido. Por ejemplo se puede mantener el baño tintóreo durante el tratamiento posterior ulteriormente a la temperatu-

25. 30.



251285

- ra de ebullición, o dejar bajar ligeramente la temperatura, por ejemplo de modo que después del aumento del pH ya no se introduce calor ulterior, Finalmente, las tinturas pueden ser enjuagadas de modo usual con agua caliente y/o fría, y secadas.
5. Por el tratamiento ulterior a pH aumentado vuelve a entrar en el baño tintóreo una cierta porción del colorante que se encuentra sobre la fibra. Pero al efecto, es cuestión de colorante no, o no correctamente fijado sobre la fibra, de manera que las tinturas obtenidas según el presente procedimiento presentan
10. propiedades de solidez a la humedad más buenas que las correspondientes tinturas producidas sin aumento posterior del pH.

En los ejemplos siguientes, en tanto que no se observe otra cosa, las partes significan partes en peso, los porcentajes tantos por ciento en peso, y las temperaturas están indicadas, como en la descripción anterior, en grados Celsius.

15.

EJEMPLO 1.

- Se introduce en un baño tintóreo a base de 3000 partes de agua, 1 parte de ácido ftalocianina de cobre-trisulfónico, 5 partes de ácido acético al 40% y 0,5 partes del producto de
20. acumulación descrito abajo a base de oleilamina y óxido de etileno, 100 partes de hilo de lana a 40°, se hace subir la temperatura dentro de 20 minutos a 90° y se tiñe a esta temperatura durante unos 30 minutos hasta que el baño tintóreo haya quedado prácticamente agotado. Seguidamente se apura a ebullición
25. y se continúa tiñiendo durante una hora a temperatura de ebullición. Para la eliminación de colorante fijado de modo insuficiente, o solo depositado superficialmente, entonces son añadidas al baño tintóreo 2,5 partes de solución amoniacal acuosa al 25%, y 1 parte de hexametilentetramina. Se trata durante 15
30. minutos en baño hirviendo y seguidamente se enjuaga el hilo de

251285

5 A



lena. Se obtiene una tintura uniforme de color azul turquesa de tono extraordinariamente puro y de buenas propiedades de solidez a la humedad.

5. Sin la edición del medio auxiliar que contiene nitrógeno se obtiene una coloración mucho más débil, muy picada y, por consiguiente, prácticamente inservible. Por la edición de las substancias de acción alcalina hacia el final del proceso tintórico son eminentemente intensificadas las solidez a la humedad (solidez al lavado, batonado, al agua y sudor).

10. El producto de acumulación de óxido de etileno es preparado de la siguiente manera:

100 partes de oleilamina técnica son mezcladas con 1 parte de sodio finamente dispersado y calentadas a 140° , después de lo cual se introduce óxido de etileno a $135 - 140^{\circ}$.

15. Tan pronto que el óxido de etileno es absorbido rápidamente, se hace descender la temperatura reaccional a $120 - 125^{\circ}$ y se sigue introduciendo óxido de etileno hasta la absorción de 113 partes de óxido de etileno. El producto reaccional, así obtenido, es prácticamente claramente soluble en agua.

20. EJEMPLO 2.

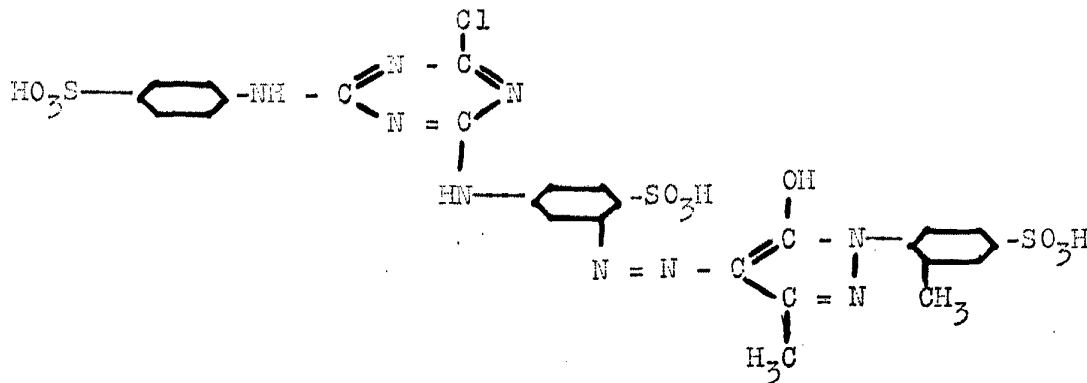
25. Si se tinte hilo de lana según la prescripción del ejemplo 1, en lugar de con ácido ftalocianina de cobre-trisulfónico, con ácido ftalocianina de cobre-3,3',3'',3'''-tetrasulfónico, o ácido ftalocianina de cobre-3,4',4'',4'''-tetrasulfónico a cuyo efecto al final del proceso tintórico igualmente es aumentado el pH mediante edición de amoníaco, entonces se obtiene igualmente tinturas azules con buenas solidez a la humedad.

30. Se obtiene tinturas verdes, si se utiliza una mezcla de ácido ftalocianina de cobre-tri-, o -tetrasulfónico y el co-



251285

lorante de fórmula



EJEMPLO 3.

Hilo de lana es teñido del modo indicado en el ejemplo 1. En lugar del producto de transposición de oleilamina y óxido de etileno, no obstante, se utiliza uno de los productos siguientes:

5. a) N-alkil-propilendiamina, cuyo radical alkilo corresponde a los radicales de los ácidos grasos sebácicos, + 8 moles de óxido de etileno;
10. b) N-alkil-propilendiamina, cuyos radicales alkilo están no ramificados y saturados y contienen 16 a 18 átomos de carbono, + 6 moles de óxido de etileno;
- c) mezcla de benenilamina y arequidilamina + 8 o 12 moles de óxido de etileno;
15. d) mezcla de las aminas obtenibles por reducción de las amidas de ácido graso sebácico + 6 a 8 moles de óxido de etileno;
- e) N-dodecil-propilendiamina + 6 moles de óxido de etileno;
20. f) dodecilamina + 3 moles de óxido de etileno;
- g) dodecilamina + 3 moles de óxido de propileno (24 partes

25 1 285



- de dodecilemina técnica son calentadas a 160° en presencia de 0,15 partes de sodio finamente dispersado en corriente de nitrógeno. Seguidamente es introducido óxido de propileno gaseoso, hasta que 19,3 partes del mismo hayan quedado absorbidas);
5. h) el éster sulfúrico obtenido según la prescripción de preparación siguiente:
- 79 partes de una mezcla de aminas grasas (3/10 mol) consistente en 30,0 de hexadecilamina, 25,0 octadecilamina, y 45,0 de octadecenilamina, son llevadas a reacción en presencia de 0,8 partes de sodio con óxido de etileno, hasta que hayan quedado absorbidas 106 partes (24/10 moles) de óxido de etileno. Al principio la temperatura reaccional es de $140 - 150^{\circ}$, pudiendo ser bajada paulatinamente a $120 - 125^{\circ}$. 30,75 partes (1/20 mol) del aducto de óxido de etileno son mezcladas en un matraz con agitador mecánico a 60° dentro de 15 minutos con 5,4 partes de urea y entonces dentro de 30 minutos con 5,4 partes de ácido sulfamínico (1/20 mol y 10%) y mantenidas en corriente de nitrógeno durante 5 a 6 horas en el baño maría en ebullición. El producto obtenido (41 partes) es bien soluble en agua y presenta reacción neutra.
- 10.
- 15.
- 20.
25. Como se indica en el ejemplo 1, por adición de amoníaco y hexametilentetramina es aumentado el pH de baño tintóreo, siguiendo tratando durante 15 minutos en baño hirviendo y enjugando seguidamente en frío. Se obtiene igualmente tinturas uniformes de azul turquesa de tono de color puro y de buenas solidez a la humedad.

251285



EJEMPLO 4.

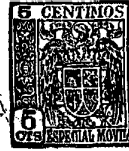
5. Se opere como en los ejemplos anteriores, pero se adiciona al baño tintóreo, para la subida del pñ, en vez de amoníaco y hexametilentetramine, amoníaco solo, bicarbonato sódico, fosfato trisódico o trietanolamina. Las tinturas ulteriormente tratadas de este modo se distinguen igualmente por buenas propiedades de solidez a la humedad.

EJEMPLO 5.

10. Un tejido mixto, o hilo mixto, cada vez por la mitad a base de lanas y fibras poliamídicas, es teñido con arreglo a la prescripción de uno de los ejemplos 1 a 3, a cuyo efecto también es aumentado el pñ de la manera indicada. Se obtiene tinturas uniformes.

15. La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzaré igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

20.

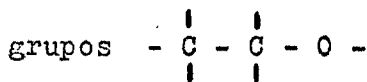


251285

N O T A

Descrito el invento, se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridades suizas Nos 62 636, del 6 agosto 1.958 y 74 290, del 11 junio 1.959, existiendo en ambas unidad de invención :

- 5. 1. Mejoras en el objeto de la patente principal No 229 353, por Procedimiento para el teñido de fibras que contienen nitrógeno, caracterizadas por proceder, para el acabado de tinturas, con ftalocianinas de cobre sulfonadas en baño ácido en presencia de compuestos que presentan por lo menos un átomo de nitrógeno básico al cual está enlazado por lo menos un radical que contiene una cadena de éter poliglicólico, a cuyo efecto la molécula contiene por lo menos 3



- 15. y por lo menos 4 átomos de carbono que no pertenecen a un grupo de esta naturaleza, caracterizado porque después de que las fibras hayan absorbido la cantidad deseada de colorante el pH del baño tintórico es aumentado más allá de 6.

- 20. 2. Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque se acaba las tinturas sobre la lana del modo indicado.

- 3. Mejoras según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizadas porque se utilizan tales compuestos con átomos de nitrógeno básicos que contienen

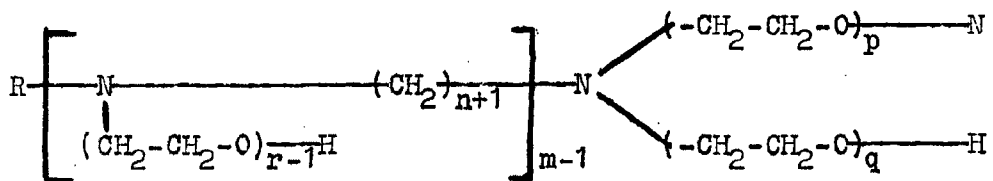
251285



grupos - CH₂ - CH₂ - O - .

4. Mejoras según la reivindicación 3, caracterizadas porque se utilizan tales compuestos con átomos de nitrógeno básicos que contienen por lo menos un radical alifático de por lo menos 8 átomos de carbono enlazados entre sí.

5. Mejoras según la reivindicación 3, caracterizadas porque se utilizan compuestos de nitrógeno básicos de fórmula



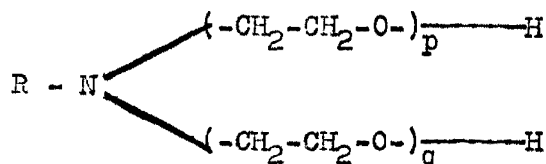
en la que significan

10. R un radical hidrocarburo alifático, preferentemente no ramificado, con por lo menos 12, preferiblemente 16 a 22 átomos de carbono,

m y n números enteros por valor de a lo sumo 2, y

p, q y r números enteros, a cuyo efecto la suma p+q+(m-1)(r-1) es por lo menos 3 y a lo sumo 20.

15. 6. Mejoras según la reivindicación 3, caracterizadas porque se utilizan compuestos de nitrógeno básicos de fórmula





251285

en la que significan

R un radical hidrocarburo alifático, preferentemente no ramificado con por lo menos 12, preferiblemente 16 a 20 átomos de carbono, y

5. p y q números enteros, a cuyo efecto la suma $p+q$ es de por lo menos 3 y, preferentemente, 8 a 16.

7. Mejoras según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizadas porque la cantidad del compuesto de nitrógeno básico es de un aproximadamente $1/4$ hasta $1/2$ de la cantidad de colorante, pero por lo menos un 0,25% del peso de fibra.

8. Mejoras según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizadas porque se acaban tinturas, cuyo baño tintóreo al principio del teñido ha sido acético, de la manera indicada.

9. Mejoras según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizadas porque se aumenta el pH del baño tintóreo a 6,5-9.

10. Mejoras según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizadas porque se adicionan al baño tintóreo compuestos que contienen nitrógeno que son aptos para aumentar el pH.

11. Mejoras según la reivindicación 10, caracterizadas porque se adiciona amoníaco al baño tintóreo.

12. Mejoras según la reivindicación 10, caracterizadas porque se adiciona hexametilentetramina al baño tintóreo.

13. Mejoras según la reivindicación 10, caracterizadas porque se adiciona amoníaco y hexametilentetramina al baño tintóreo.

14. Mejoras en el objeto de la patente principal

251285



No 229 353, por Procedimiento para el teñido de fibras que contienen nitrógeno.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de dieciocho hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

5:

Madrid, a 5 de agosto de 1.959.

GIBA SOCIETE ANONYME

p. a.

SECRETARÍA GENERAL

tr : jpt
m : rm
n : .ag.