

531018



Case 5771/E

P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA TEÑIR FIBRAS TEXTILES NITROGENADAS",
a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada
en BASILEA (Suiza).

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha descubierto que pueden teñirse de manera
ventajosa fibras textiles nitrogenadas, si se las tiñe con
colorantes para lanas en presencia de:

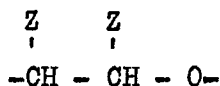
- 57
- a) compuestos amónicos cuaternarios de compuestos
poliglicólicos, y
 - b) ésteres ácidos de compuestos poliglicólicos, deri-
vados de oxácidos por lo menos bibásicos,

teniendo tanto los compuestos cuaternarios como los ésteres
un radical hidrocarburo alifático con 12 a 14 átomos de car-

= 2 =



- bono, ligado a nitrógeno, y grupos $-(\overset{|}{\text{CH}}-\overset{|}{\text{CH}}-\text{O})_k-$ ligados a nitrógeno, donde k significa un número entero positivo, existiendo en total en la molécula por lo menos 4 y a lo sumo 200 grupos $\overset{|}{\text{CH}}-\overset{|}{\text{CH}}-\text{O}-$ y correspondiendo por lo menos una parte esencial de estos grupos a la fórmula $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$, mientras los demás grupos $\overset{|}{\text{CH}}-\overset{|}{\text{CH}}-\text{O}-$ eventuales corresponden a la fórmula
- 5.



10. donde una Z significa hidrógeno y la otra Z significa un grupo alquílico o fenílico.

- En el procedimiento aquí expuesto se necesita por lo menos un compuesto cuaternario y por lo menos un éster ácido de la composición que se ha indicado, los cuales se derivan de compuestos poliglicólicos iguales o diferentes,
15. aunque ambos compuestos poliglicólicos deben corresponder a la definición dada antes. Los radicales hidrocarburos alifáticos con 12 a 24 átomos de carbono pueden ser saturados o insaturados, ramificados o, de preferencia, no ramificados.
20. Es ventajoso que contengan de 16 a 22 átomos de carbono. Como materias fundamentales entran en consideración alquilaminas altomoleculares homogéneas o también mezclas como las que surgen de la transformación de mezclas de ácidos grasos



= 3 =

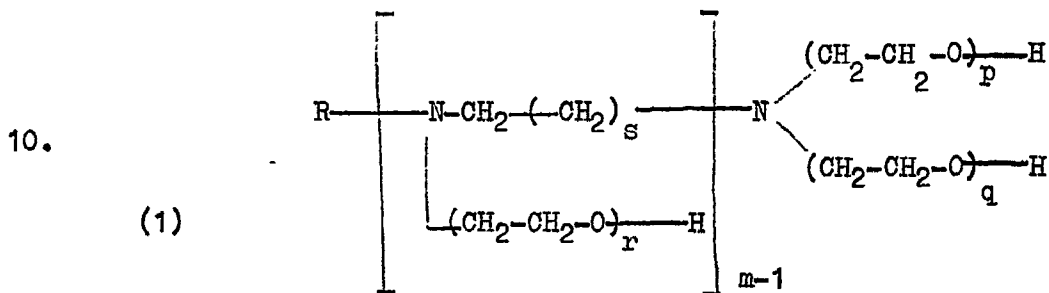
- naturales (por ejemplo, ácido graso de sebo) en las aminas correspondientes. En concepto de aminas cabe citar en detalle la dodecilamina, la hexadecilamina, la octodecilamina, la arakilinamina $\text{[H}_3\text{C-(CH}_2\text{)}_{19}\text{-NH}_2\text{]}$, la behenilamina $\text{[H}_3\text{C-(CH}_2\text{)}_{21}\text{-NH}_2\text{]}$ y la octodecenilamina. Merecen citarse además
5. las monoalkilalkilendiaminas cuyos radicales alquílicos contienen 12 a 24 átomos de carbono y cuyos radicales alquilénicos contienen 2 a 3 átomos de carbono. Los radicales alquílicos pueden presentar aquí la misma composición que en las monoaminas ya citadas.
10. Por reacción de tales aminas con compuestos alkenoxílicos de peso molecular bajo o alto, se obtienen de manera conocida compuestos poliglicólicos. Compuestos alkenoxílicos idóneos son, por ejemplo, los compuestos de peso molecular bajo como el óxido de etileno, el óxido de propileno o el óxido de butileno; o los compuestos de peso molecular
15. alto como el óxido de dedeceno, el óxido de olefina con 16 a 18 átomos de carbono o también el óxido de estireno. La reacción con las aminas puede efectuarse con un solo óxido de alquileo o con una mezcla de diversos óxidos de alquileo. A causa
20. de su más fácil asequibilidad, se prefiere el óxido de propileno en mezclas con óxido de etileno a los otros óxidos de alquileo. Por lo menos una parte esencial de los grupos $\text{-}\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}-\text{O}$ que así se originan deben ser grupos etenoxílicos. Si por lo tanto no se adiciona exclusivamente a las aminas óxido
25. de etileno, es ventajoso emplear por cada mol de amina úni-



= 4 =

camente 1 a 3 moles de óxido de propileno u óxido de estireno y por lo menos 3 moles de óxido de estireno. En general es recomendable no adicionar a las aminas, en total, más de 60 a 70 grupos alkenoxilicos.

5. De conveniencia, tanto los compuestos amónicos cuaternarios como los ésteres ácidos se derivan de compuestos poliglicólicos de la fórmula



en la que

15. R significa un radical hidrocarburo alifático con 12 a 24 átomos de carbono, de preferencia no ramificado,
- m y s significan cada una un número entero por valor de 2 a lo sumo, y
- p, q y r significan números enteros, de modo que la suma p+q+r (m-1) valga por lo menos 4.
- 20.



= 5 =

- Mediante cuaternización de los productos de adición de aminas y óxido de alquileo (de preferencia los de la fórmula 1) se llega a los compuestos a); y mediante esterificación, a los compuestos b). Ambas reacciones pueden efectuarse de manera ordinaria, ya conocida. La esterificación se lleva a cabo convenientemente con derivados funcionales de oxácidos por lo menos dibásicos, en tales condiciones que se introduzca por lo menos un grupo de éster ácido, de preferencia en forma de una sal alcalina, amónica o amínica.
- 5.
10. Como ácidos orgánicos polibásicos para la formación de los ésteres ácidos pueden emplearse ácidos policarboxílicos orgánicos o ácidos sulfocarboxílicos (por ejemplo, ácido maleico o ácido succínico), o bien oxácidos inorgánicos polibásicos, como el ácido fosfórico o, de preferencia, el ácido sulfúrico, o respectivamente derivados funcionales de estos ácidos, como anhídridos, haluros o amidas. Los ésteres ácidos de ácido sulfúrico se preparan ventajosamente de manera directa, en forma de sus sales amónicas, si se calientan las materias de partida con ácido amidosulfónico en presencia
- 15.
20. de urea.

- Para la cuaternización pueden hacerse reaccionar de manera conocida con los compuestos poliglicólicos de partida agentes de alquilación o aralkilación usuales, como el sulfato de dimetilo, el bromuro de etilo, el cloruro de etilo, la cloroacetamida, la etilenclorohidrina, la etilenbromohidrina, la epiclorohidrina o la epibromohidrina.
- 25.



= 6 =

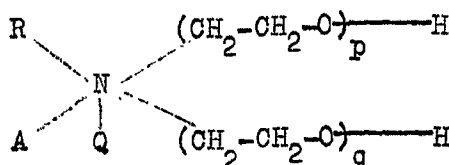
- En los ésteres ácidos b) debe existir en la molécula por lo menos un grupo de éster. Por lo demás, pueden emplearse compuestos esterificados parcialmente o, con ventaja, en todos los grupos hidroxílicos presentes. En los compuestos a), los átomos de nitrógeno terciarios deben estar ampliamente cuaternizados o hasta cuaternizados por completo. No obstante, apenas se merma la acción de los productos si se cuaterniza únicamente hasta el 85 a 90% un compuesto monoaminopoliglicólico o si no se cuaternizan en un compuesto diaminopoliglicólico ambos átomos de nitrógeno.
- 5.
- 10.

- Según la constitución de los colorantes, puede ser ventajoso que los compuestos a) y b) presenten un contenido menor o mayor de grupos alkenoxílicos y que los compuestos a) se hayan hecho reaccionar con determinados agentes de cuaternización.
- 15.

Como se ve, en el procedimiento aquí expuesto se emplean con ventaja compuestos amónicos cuaternarios de la fórmula

20.

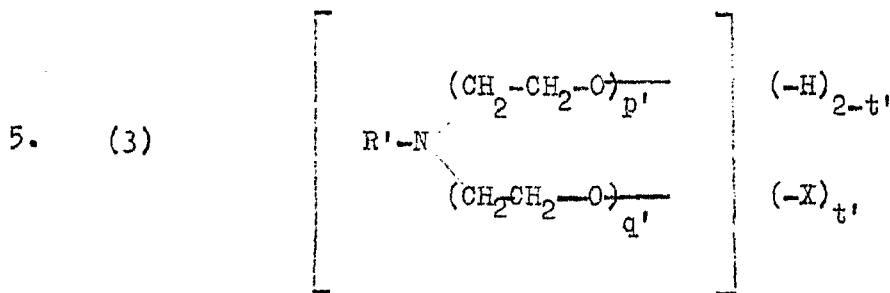
(2)





= 7 =

y ésteres ácidos de la fórmula



10.

en las que

15. R y R' significan radicales hidrocarburos alifáticos con 12 a 24 átomos de carbono,
- A significa un anión,
- Q significa el radical obtenido al separar de un agente de cuaternización de la fórmula A-Q el anión,
20. X significa el radical obtenido al separar de un oxácido por lo menos dibásico un grupo HO,
- t' significa un número entero por valor de 2 a lo sumo, y



= 8 =

p, q, p' y q' significan número enteros, tales que las sumas $p+q$ y $p'+q'$ valgan por lo menos 4 cada una y, de preferencia, 60 a lo sumo cada una.

- Por el procedimiento aquí expuesto pueden teñirse las fibras nitrogenadas que se hallan en cualquier estado de elaboración y que se dejan teñir de la manera ordinaria con colorantes para lana; por ejemplo, las fibras poliamídicas a base de caprolactamo o a base de ácido adípico y hexametildiamina. Entran particularmente en consideración las fibras naturales como la seda y, sobre todo, la lana.
- 5.
- 10.

La lana torcida puede teñirse en este caso con los colorantes para lana que se quiera, procediendo con los métodos usuales. Los colorantes pueden pertenecer, por ejemplo, a las clases siguientes:

15. A. Colorantes ácidos para lana. Entre ellos se entienden aquí los colorantes (en particular, antraquinonas y colorantes azoicos) que contienen por lo menos un grupo ácido hidrosolubilizante (de preferencia, un grupo de ácido sulfónico), pero que carecen de metal en enlace complejo y de grupos reactivos.
20. B. Colorantes complejos 1:1-crómicos provistos de grupos de ácido sulfónico, es decir, compuestos crómicos complejos de colorantes (en particular, colorantes monoazoicos)



en los que un átomo de complejo crómico está ligado a una molécula de colorante y que contienen en la molécula por lo menos un grupo de ácido sulfónico.

5. C. Colorantes complejos 1:2-crómicos o cobálticos que contienen en la molécula de complejo por lo menos dos grupos ácidos hidrosolubilizantes, no participantes en la ligadura del complejo, de preferencia grupos de ácido sulfónico.
10. D. Colorantes complejos 1:2-crómicos o cobálticos que contienen en la molécula de complejo un solo grupo acuoso-solubilizante ácido, no participante en la ligadura del complejo, de preferencia un grupo de ácido sulfónico.
15. E. Colorantes complejos 1:2-crómicos o cobálticos, exentos de grupos ácidos acuoso-solubilizantes no participantes en la ligadura del complejo. Estos colorantes contienen por lo general un grupo sulfonamido o un grupo metilsulfónico, eventualmente substituídos con ulterioridad en el átomo de nitrógeno.
20. F. Colorantes reactivos. A diferencia de las clases de colorantes que se han citado anteriormente, éstos contienen por lo menos un grupo reactivo, o respectivamente un substituyente reactivo, con las fibras nitrogenadas. Por lo demás, pueden pertenecer a las más diversas clases de colorantes; por ejemplo, entran en consideración los colorantes estilbénicos, los colorantes perinónicos, los colorantes de



= 10 =

- imida de ácido peridicarboxílico, los colorantes nitro, los colorantes difenilmetánicos y las ftalocianinas; pero sobre todo los colorantes antraquinónicos y azoicos ácidos, y más exactamente los colorantes monoazoicos o poliazoicos, tanto
5. desmetalizados como metalizables y metalizados, que presentan agrupaciones o substituyentes que pueden reaccionar con las fibras nitrogenadas. Los colorantes contienen por lo menos un grupo ácido hidrosolubilizante, pero por lo general dos o más, y de ordinario se logran resultados muy buenos con
10. colorantes que presentan tres grupos de ácido sulfónico.

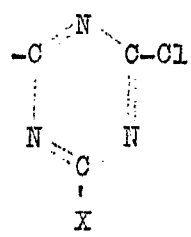
- Entre los citados grupos o substituyentes reaccionables de los colorantes reactivos cabe mencionar, por ejemplo, el grupo etilenimido, los grupos epóxidos, la agrupación vinílica en un grupo vinilsulfónico o en el radical de ácido
10. acrílico y, sobre todo, los substituyentes lábiles fáciles de desdoblar con arrastre del par de electrones de enlace.

- En concepto de substituyentes lábiles desdobla-
- bles con arrastre del par de electrones de enlace cabe mencionar, por ejemplo, los grupos de éster fosfórico o sulfúrico
20. ligados alifáticamente, los grupos de fluoruro de ácido sulfónico, los grupos sulfoniloxílicos ligados alifáticamente y sobre todo los átomos de halógeno, en particular un átomo de halógeno móvil. De conveniencia estos substituyentes lábiles se hallan en posición gamma o beta de un radical alifático



- que está ligado a la molécula de colorante directamente o por medio de un grupo amínico, sulfónico o sulfonamídico; en los colorantes reactivos que contienen como sustituyentes lábiles átomos de halógeno, estos átomos de halógeno cambiables pueden hallarse también en un radical acílico alifático (por ejemplo en posición beta de un radical propionílico) o, de preferencia, en un anillo heterocíclico, y en este último caso entran en consideración lo mismo los colorantes que presentan un anillo heterocíclico monohalogenado, por ejemplo un radical 1,3,5-triacínico monoclorado, como el radical 1,3,5-triacínico de la fórmula
- 5.
- 10.

(4)



en la que

- X significa un radical alifático, arílico, aralkílico, alquilmercaptico o arilmercaptico, pero en particular un grupo amínico, eventualmente substituído, o un grupo oxi, de preferencia substituído,
- 15.



- que los colorantes con un radical diclorotriacínico o los colorantes con un radical dicloropirimidínico. Entran además en consideración los colorantes reactivos con grupos alfa-bromoacrilamínicos o cloroacrilamínicos provistos de radicales sulfónicos de 2,3-dicloroquinoxalinoilo, dihalogenftalacina, dicloropiridazona, 2-clorotiazol y ácido propiónico o radicales de las fórmulas $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{O}-\text{C}-\text{alkilo}-\text{halógeno}$, $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{OC}-\text{alkenilo}-\text{halógeno}$ o $-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$.
- 5.

- Los compuestos cuaternarios a) y los ésteres ácidos b) que contienen cada uno de 6 a 9 grupos alkenoxílicos (en particular, grupos etenoxílicos) en la molécula son particularmente aptos cuando se emplean en el procedimiento aquí expuesto junto con colorantes según B y/o F, así como con los colorantes según C. En tal caso los compuestos amónicos cuaternarios a) contienen, de preferencia en forma de anión, un halógeno, como por ejemplo cuando los átomos de nitrógeno cuaternarios están ligados a cloroacetamida, etilenclorohidrina, etilendibromohidrina, epiclorohidrina o epibromohidrina.
- 10.
- 15.

- Si los compuestos cuaternarios a) y los ésteres ácidos b) contienen por lo menos 15 (por ejemplo, 20 a 35) grupos alkenoxílicos, como grupos etenoxílicos, sirven sobre todo para teñir con colorantes según A, B, y E, así como según D, en particular cuando los átomos de nitrógeno cuaternarios están ligados a sulfato de dimetilo.
- 20.



- Las cantidades de las materias que se han de añadir a los baños tintóreos en el procedimiento de tinción aquí expuesto pueden variar dentro de límites relativamente amplios. La cantidad de los colorantes se determina teniendo en cuenta la naturaleza del género que se tiñe y la intensidad de colorido que se desea. Es recomendable que la cantidad de los compuestos poliglicólicos a) y b) [en total, o sea a) + b)], respecto al peso de la fibra se elija entre 0,2 y 3%.
- 5.
10. La proporción cuantitativa entre el compuesto cuaternario a) y el éster ácido b) debe hallarse entre 3:1 y 1:3, pero es mejor que se halle entre 2:1 y 1:2. Se actúa con ventaja empleando una proporción molar de 1:1.
- Por lo demás, puede teñirse por métodos usuales, ya de sí conocidos, que se han de acomodar a la clase de colorantes elegida. Por lo general resulta conveniente teñir la lana en medio ácido, es decir, con valores de pH entre 1,7 y 6, que se ajustan mediante adición de ácido acético, ácido fórmico o ácido sulfúrico. También se recomienda añadir sulfato sódico al baño tintóreo. Se actúa a temperatura elevada, por ejemplo iniciando el proceso tintóreo propiamente dicho a temperatura de 50 a 60°C, calentando hasta la temperatura de ebullición y prosiguiendo y terminando a esta temperatura. Sobre todo con colorantes que prenden rápidamente y con los colorantes reactivos puede ser ventajoso que el género que se ha
- 15.
- 20.
- 25.



= 14 =

- de teñir se introduzca en el baño, que contiene los compuestos poliglicólicos a) y b), así como los otros aditivos, a la temperatura ambiente o a temperatura moderadamente elevada, se caliente el género y en caliente (por ejemplo, a temperatura de 80 a 90°C) se añada el colorante como solución acuosa.
5. Al teñir, por el procedimiento aquí expuesto, lana con colorantes provistos de grupos de ácido sulfónico, no se necesita por lo demás, durante toda la operación tintórea, calentar a la temperatura de ebullición, sino que se puede actuar a temperatura de 85°C a lo sumo, y de conveniencia a temperaturas de 75 a 85°C.
- 10.

- . El compuesto amónico cuaternario a) y el éster ácido b) pueden añadirse por separado a los baños tintóreos. Pero también pueden prepararse, por mezcla de ambos componentes o de sus soluciones acuosas en proporción cuantitativa apropiada (por ejemplo, 1:3 a 3:1), auxiliares tintóreos estables y listos para el uso. Estos contienen:
- 15.

- a) compuestos amónicos cuaternarios de compuestos poliglicólicos, y
20. b) ésteres ácidos de compuestos poliglicólicos, derivados de oxácidos por lo menos dibásicos,

siendo la composición de los compuestos a) y b) la indicada al principio.



= 15 =

- En el procedimiento que aquí se expone, por medio de ambos compuestos poliglicólicos se logra una buena acción igualadora sobre las fibras textiles, en particular sobre lana de cualquier estadio de elaboración. Se trata
5. aquí de una auténtica acción combinada, por cuanto con el empleo conjunto del compuesto cuaternario a) y del éster ácido b) se producen efectos que en total no pueden lograrse con ninguno de los componentes individuales por sí solo. Una ventaja capital de la combinación consiste en la gran amplitud de empleo respecto a diversas clases de colorantes. Por
 10. otra parte, no se presentan aquí diversas desventajas que impiden o limitan el empleo de conocidos agentes igualadores para la tinción de la lana. Con estos igualadores conocidos pueden ciertamente también, en condiciones de equipo favorables, obtenerse tinturas uniformes, pero al teñirse con colo-
 15. rantes para lana lana no tejida, como lana suelta, peinado de lana o lana en piezas, y particularmente al teñir lana torcida en aparatos según el sistema llamado colgante, surgen por lo general diversos efectos perjudiciales. Así, junto a la
 20. molesta aparición de espuma visible, puede observarse también la presencia en la superficie de las fibras de burbujas de aire muy tenaces, que dificultan la penetración uniforme del género que se ha de teñir e imparten al material la tendencia a subir a la superficie del baño. Esto se traduce, sobre
 25. todo en la tinción de bobinas cruzadas, en una deformación



= 16 =

del material.

- Asimismo, mediante los igualadores conocidos se aumenta la adhesión de las diversas fibras entre sí, de modo que se produce una adherencia más o menos intensa de los
5. hilos, lo que conduce a la formación de canales en el género que se tiñe y por tanto a la desigualdad. Los igualadores conocidos tienen también la propiedad desventajosa de que en el calentamiento a temperatura por debajo de la de ebullición se precipitan del colorante y el igualador, a causa de la deshidratación,
10. compuestos de adición en gotitas (es lo que se llama "punto de turbidez"), las cuales son retenidas mecánicamente por el material. Este fenómeno, que se designa como "formación de jarabe" (en inglés "draining effect"), puede conducir a tinturas desiguales y de poca solidez al frote.
15. Se ha propuesto ya, ciertamente, eliminar estas propiedades desventajosas de los igualadores conocidos recurriendo a la adición de preparados de adición especiales, como por ejemplo mezclas a base de aceite de parafina, emulgentes y desespumantes. Sin embargo, con el empleo de tales
20. preparados se complica y se encarece la operación tintórea.

Por último, se conoce también el empleo, como igualadores para la lana, de compuestos que se obtienen haciendo actuar agentes de sulfatación o de fosfatación sobre compuestos poliglicólicos esterificables, que contienen en la molécula por lo



- menos un átomo de nitrógeno básico, un radical lipófilo y una cadena poliglicólica de 4 grupos etoxílicos por lo menos, y cuaternizando con sulfato de dimetilo por lo menos un átomo de nitrógeno terciario. Pero los compuestos conocidos de esta
5. composición son sólo limitadamente utilizables como igualadores para los colorantes de la lana y suscitan una deformación de las bobinas cruzadas.

- Sorprendentemente, las combinaciones utilizables conforme al invento no manifiestan ninguna de las desventajas antes citadas de los igualadores conocidos creados para este fin, satisfacen todos los requerimientos prácticos y por lo tanto hacen superfluo el empleo conjunto de preparados auxiliares, los cuales complican y encarecen la operación tintórea.
- 10.

- En las recetas de preparación y los ejemplos que
15. siguen, las partes significan partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso, siempre que no se indique otra cosa.

Receta de preparación I

- a)
20. Agitando, se calientan a temperatura de 55 a 60°C 1190 partes (1 mol) del aducto a base de 1 mol de una amina grasa obtenible en el comercio (amina grasa de sebo), la cual contiene 35% de hexadecilamina, 25% de octadecilamina y 45% de octadecenilamina, y 20 moles de etileno. Se añaden en 15 minutos 126 partes de sulfato de dimetilo y se mantiene



durante 1 hora a la temperatura de 75 a 80°C. Luego se disuelve la masa en 1316 partes de agua y se obtiene una solución al 50% del producto de cuaternización.

- b) Se calientan a temperatura de 60 a 65°C 1620 partes (1 mol) del aducto a base de 1 mol de una amina grasa obtenible en el comercio (la cual contiene alrededor de 10% de esteárilamina, 55% de arakidilamina y 35% de behenilamina) y 30 moles de óxido de etileno. Agitando, se añaden en 15 minutos 200 partes de urea y luego, en 30 minutos, 320 partes de ácido aminosulfónico y se esterifica durante 6 horas a temperatura de 95 a 100°C. Luego se disuelve la masa en 1480 partes de agua y se obtiene una solución al 50% aproximadamente, que contiene la sal amónica del éster sulfúrico ácido del aducto.
- 5.
- 10.
15. Se mezclan 1 parte del producto de cuaternización que se ha descrito en a) y 1 parte del producto esterificable que se ha descrito en b): resulta el agente igualador I.

Receta de preparación II

20. a) Se calientan a temperatura de 60 a 65°C 580 partes (1 mol) del aducto a base de 1 mol de una amina grasa obtenible en el comercio, la cual contiene 35% de hexadecilamina, 25% de octadecilamina y 45% de octadecenilamina,



- y unos 7 moles de óxido de etileno. Agitando, se introducen en 30 minutos 145 partes de cloroacetamida y luego se mantiene durante 12 horas la temperatura de 95 a 100°C. A continuación se disuelve la masa en 622 partes de agua y
5. se obtiene una solución al 50% aproximadamente, que contiene el producto de cuaternización.
- b) Se calientan a temperatura de 60 a 65°C 580 partes (1 mol) del aducto de amina grasa y óxido de etileno que se ha descrito en a). En el curso de 15 minutos se incorporan 107 partes de urea y, en el curso de 30 minutos,
10. 107 partes de ácido amidosulfónico y luego se esterifica durante 6 horas a temperatura de 95 a 100°C. A continuación se disuelve la masa en 560 partes de agua y se obtiene una solución al 50% aproximadamente, que contiene la sal
15. amónica del éster ácido de ácido sulfúrico.

Se mezcla 1 parte del producto de cuaternización descrito en a) con 1 parte del producto esterificado descrito en b): resulta el agente igualador II.

Receta de preparación III

20. 144 partes cada vez del aducto a base de 1 mol de una alquilpropilendiamina obtenible en el comercio, de la fórmula $R-NH-(CH_2)_3NH_2$ (en la que R significa el hidrocarburo correspondiente a la amina grasa de soja) y 8 moles de óxido de etileno:



- b) 476 partes (1 mol) del aducto a base de 1 mol de amina grasa de sebo y a base de 4 moles de óxido de etileno se esterifican durante 16 horas a temperatura de 100 a 105°C, en presencia de 107 partes de urea, con 116 partes de ácido amidosulfónico. Después de añadir 440 partes de agua, se obtiene una solución al 50%, que contiene la sal amónica del éster ácido de ácido sulfúrico.
- 5.

- 14 partes del producto de cuaternización obtenido según a) se disuelven a temperatura de 60 a 70°C en 13 partes de agua, se enfría la solución hasta 40°C y se la mezcla con 8 partes del producto esterificado obtenido según b): resulta el agente igualador IV.
- 10.

Receta de preparación V

- 580 partes (1 mol) del aducto a base de 1 mol de amina grasa de sebo y 7 moles de óxido de etileno, empleado en la receta de preparación IIa), se tratan a 80°C con 108 partes de anhídrido de ácido maleico, en 30 minutos, se mantienen 30 minutos a 100°C y luego 30 minutos a 120°C. Después del enfriamiento hasta 100°C, se trata con una solución de 200 partes de sulfito sódico en 720 partes de agua y se mantiene durante una hora la temperatura de 95 a 100°C. Se obtiene una solución al 50%, la cual contiene la sal sódica del éster sulfosuccínico del aducto de amina grasa y óxido de etileno.
- 15.
- 20.



1 parte del producto obtenido se mezcla, a unos 40°C, con 1 parte del producto de cuaternización preparado según la receta de preparación II a): resulta el agente igualador V.

5. Receta de preparación VI

1410 partes (1 mol) de un aducto que se ha preparado por adición de 1 mol de óxido de estireno, 1 mol de óxido de propileno y luego 21 moles de óxido de etileno a 1 mol de amina grasa de sebo, se cuaternizan con 360 partes de sulfato de dimetilo, bajo nitrógeno, durante 6 horas y a temperatura de 100 a 105°C. 1 parte del preparado obtenido se disuelve a 60°C en 1 parte de agua y luego se mezcla esta solución con 3 partes del producto obtenido según la receta de preparación I b): resulta el agente igualador VI.

Receta de preparación VII

2620 partes (1 mol) de un aducto a base de 1 mol de estearilamina, 2 moles de óxido de butileno y 50 moles de óxido de etileno se tratan a 60°C con 200 partes de urea y 320 de ácido amidosulfónico y se esterifican durante 6 horas a temperatura de 100 a 105°C. Luego se disuelve el producto de la reacción en 2480 partes de agua y se obtiene una solución al 50% aproximadamente, que contiene la sal amónica del éster sulfúrico ácido del aducto. 5 partes del producto obtenido se mezclan con 2



partes del preparado hecho según la receta de preparación I a): resulta el agente igualador VII.

Receta de preparación VIII

5. 4410 partes (1 mol) de un aducto a base de 1 mol de una laurilpropilendiamina técnica, 2 moles de un óxido olefínico técnico obtenible en el comercio, que tiene 16 a 18 átomos de carbono, y 80 moles de óxido de etileno se cuaternizan bajo nitrógeno con 440 partes de sulfato de dimetilo, durante 12 horas, a temperatura de 95 a 100°C.
10. 8 partes del producto obtenido se disuelven en caliente en 8 partes de agua y luego se mezcla la solución, a unos 40°C, con 5 partes del preparado obtenido según la receta de preparación I b): resulta el agente igualador VIII.

Receta de preparación IX

15. 7770 partes (1 mol) del aducto a base de 1 mol de una laurilpropilendiamina técnica, 2 moles de óxido de dodeceno y 160 moles de óxido de etileno se cuaternizan bajo nitrógeno con 950 partes de sulfato de dimetilo, durante 12 horas, a temperatura de 100 a 105°C.
20. 8 partes del producto obtenido se disuelven en caliente en 8 partes de agua y luego se mezcla la solución, a unos 40°C, con 9 partes del producto esterificado que se obtiene según la receta de preparación I b): resulta el agente igualador IX.



= 24 =

Receta de preparación X

- a) 580 partes (1 mol) del aducto a base de 1 mol de amina grasa de sebo y 7 moles de óxido de etileno, empleado en la receta de preparación IIa), se cuaternizan con 196 partes de epiclorohidrina, durante 12 horas, a temperatura de 100 a 105°C y luego se disuelven en 658 partes de agua.
- 5.
- b) 580 partes (1 mol) del aducto de amina grasa y óxido de etileno que se ha descrito en a) se esterifican durante 6 horas con 116 partes de ácido amidosulfónico, a temperatura de 100 a 105°C y en presencia de 107 partes de urea. Luego se disuelve la masa en 551 partes de agua y se obtiene un preparado al 50% aproximadamente, el cual contiene la sal amónica del éster sulfúrico ácido del aducto.
- 10.
- 15.

Se mezcla a unos 40°C el preparado al 50% aproximadamente obtenido según a), que contiene el producto de cuaternización, con el producto obtenido según b): resulta el agente igualador X.

20. Receta de preparación XI

580 partes (1 mol) del aducto a base de 1 mol de amina grasa de sebo y 7 moles de óxido de etileno se cuaternizan con 120 partes de etilenclorohidrina, durante



24 horas, a temperatura de 120 a 125°C, y luego se disuelven en caliente en 620 partes de agua.

5. El preparado al 50% obtenido se mezcla a unos 40°C con el producto obtenido según la receta de preparación X b): resulta el agente igualador XI.

Receta de preparación XII

10. 580 partes (1 mol) del aducto a base de 1 mol de amina grasa de sebo y 7 moles de óxido de etileno se cuaternizan con 138 partes de etilenbromohidrina, durante 24 horas, a temperatura de 105 a 110°C y luego se disuelven en caliente en 642 partes de agua.

15. El preparado al 50% que se obtiene se mezcla, a unos 40°C, con el producto obtenido según la receta de preparación X b): resulta el agente igualador XII.

Receta de preparación XIII

20. a) Se cuaternizan bajo nitrógeno 162 partes (1 mol) del aducto a base de 1 mol de amina grasa y 30 moles de óxido de etileno, descrito en la receta de preparación I b), con 21 partes de sulfato de dimetilo, durante 6 horas y a temperatura de 95 a 100°C. Luego, por disolución en 180 partes de agua, se forma un preparado al 50% aproximadamente.



= 26 =

- b) A una solución, preparada a temperatura de 0 a 5°C, de 28 partes de ácido clorosulfónico en 140 partes de piridina anhidra se añaden, a 5°C, 119 partes (1 mol) del aducto a base de 1 mol de amina grasa de sebo y 20 moles de óxido de etileno y luego se mantiene la solución a temperatura de 40 a 45°C durante 3 horas y se la neutraliza a temperatura de 20 a 30°C con lejía de sosa cáustica al 30%. A continuación se filtra por succión y se lava con piridina. Mediante destilación en baño de agua hirviente y en vacío, se eliminan del diltrado las porciones volátiles y se disuelve el residuo en 420 partes de agua. Se obtiene una solución al 25% aproximadamente, la cual contiene la sal sódica del éster ácido de ácido sulfúrico.
- 5.
- 10.
15. 3 partes del producto de cuaternización descrito en a) se mezclan con 4 partes del producto estericificado descrito en b); se obtiene un preparado al 35% aproximadamente: es el agente igualador XIII.

Receta de preparación XIV

20. 27,6 partes de fosfato de urea y 31,6 partes de urea se calientan despacio a 155°C y se mantienen durante 30 minutos a temperatura de 155 a 160°C. Luego se deja enfriar hasta 110°C, se añaden 64,8 partes del aducto a base de 1 mol de amina grasa y 30 moles de óxido



- de etileno, que se ha descrito en la receta de preparación I b), y se mantiene la masa bajo nitrógeno durante 2 horas a temperatura de 145 a 150°C. Después del enfriamiento quedan en el matraz 107 partes de una masa dura, a la que
5. se disuelve en 166 partes de agua caliente. Se obtiene una solución al 25% aproximadamente, la cual contiene la sal amónica del éster fosfórico ácido del aducto de amina grasa y óxido de etileno.
10. 4 partes del preparado se mezclan, a temperatura de 50 a 60°C, con 1 parte del producto de cuaternización formado según la receta de preparación I a); se obtiene un preparado al 30% aproximadamente: es el agente igualador XIV.
15. Receta de preparación XV
- Se cuaterniza durante 24 horas con 126 partes de cloruro de bencilo, a temperatura de 110 a 115°C, 1190 partes (1 mol) de un aducto a base de 1 mol de amina grasa de sebo y 20 moles de óxido de etileno.
20. 1 parte del producto obtenido se disuelve en caliente en 1 parte de agua y la solución se mezcla, a unos 40°C, con 3 partes del producto esterificado obtenido según la receta de preparación Ib): resulta el agente igualador XV.



= 28 =

Receta de preparación XVI

- 1190 partes (1 mol) de un aducto a base de 1 mol de amina grasa de sebo y 20 moles de óxido de etileno se disuelven en 400 partes de alcohol absoluto y se agitan
5. con 400 partes de bromuro de metilo durante 8 horas a temperatura de 5 a 10°C y luego durante 20 horas a temperatura de 20 a 25°C. A continuación se destilan en baño maría y bajo presión reducida las porciones volátiles y quedan 1286 partes del producto de cuaternización.
10. 1 parte del producto obtenido se disuelve a 60°C en 1 parte de agua y luego se mezcla la solución con 3 partes del producto esterificado obtenido según la receta de preparación I b): resulta el agente igualador XVI.

Receta de preparación XVII

15. a) Se cuaternizan a temperatura de 100 a 105°C, con 440 partes de sulfato de dimetilo, bajo nitrógeno y durante 6 horas, 2510 partes (1 mol) de un aducto a base de 1 mol de amina grasa de sebo y 50 moles de óxido de etileno.
20. b) Se esterifican a temperatura de 100 a 105°C, durante 6 horas, con 320 partes de ácido amidosulfónico y en presencia de 200 partes de urea, 1010 partes (1 mol) de un aducto a base de 1 mol de amina grasa de sebo y 16 moles



de óxido de etileno y luego se disuelve el producto de la reacción en 880 partes de agua.

- 30 partes del producto de cuaternización descrito en a) se disuelven a 60°C en 28 partes de agua y
5. luego se mezclan, a unos 40°C, con 20 partes del producto esterificado que se ha descrito en b): resulta el agente igualador XVII.

Receta de preparación XVIII

- Se cuaternizan a temperatura de 100 a 105°C,
10. con 950 partes de sulfato de dimetilo, bajo nitrógeno y durante 12 horas, 7770 partes (1 mol) del aducto a base de 1 mol de una laurilpropilendiamina técnica, 2 moles de óxido de dodeceno y 160 moles de óxido de etileno.

- 3 partes del producto obtenido se disuelven
15. en caliente en 3 partes de agua y luego se mezcla la solución, a 40°C, con 8 partes del producto esterificado descrito en la receta de preparación VII, párrafo primero: resulta el agente igualador XVIII.

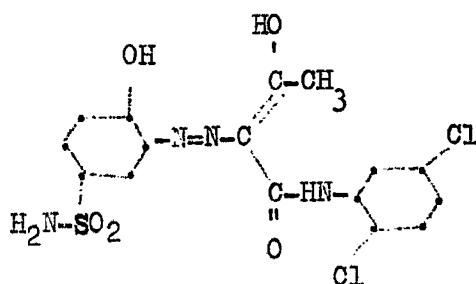
EJEMPLO 1.

20. En un aparato para teñir bobinas cruzadas se humectan durante 10 minutos, en 1500 litros de agua a 50°C, 100 kg de hilo de lana en forma de bobinas cruzadas. Luego



se efectúa la adición de 2 kg de ácido acético al 80%, 10 kg de sulfato sódico cristalizado, 1 kg de agente igualador I y 0,5 kg del compuesto complejo 1:2-cobáltico del colorante de la fórmula

5. (5)

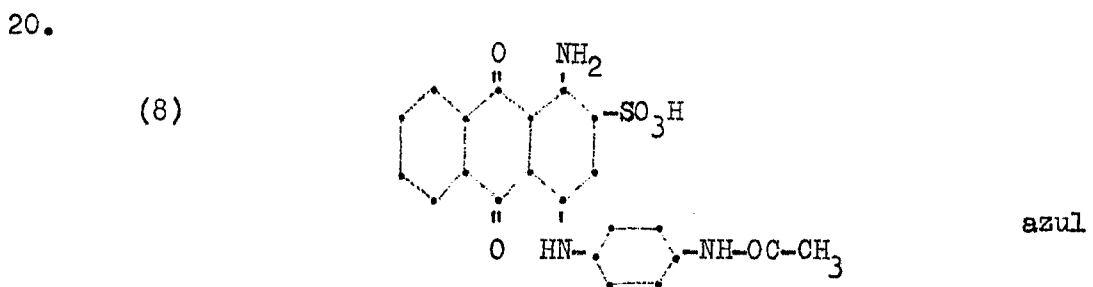
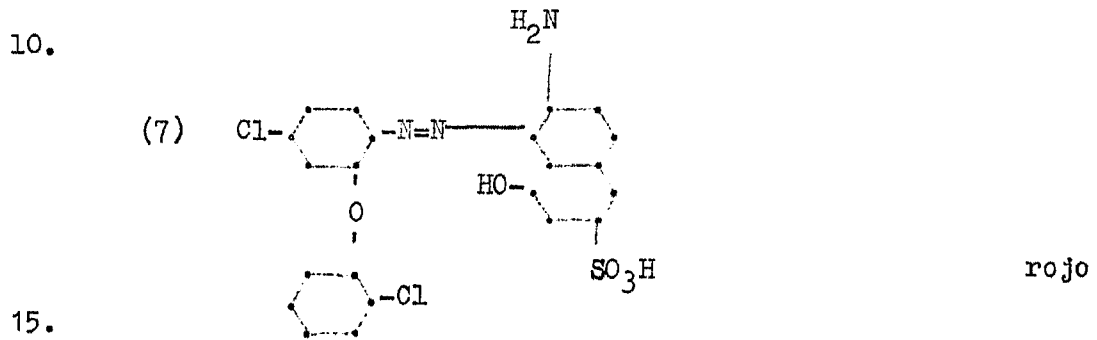
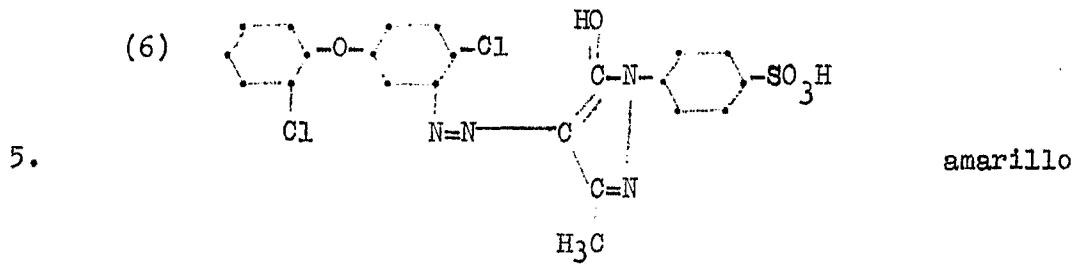


Se aumenta la temperatura en 60 minutos hasta la ebullición y se hierve durante una hora. A continuación se enjuaga, se escurren las bobinas cruzadas y se secan éstas. Se obtiene una tintura amarilla uniforme. Las bobinas cruzadas no están deformadas. Si se reemplaza el agente igualador I por igual cantidad del agente igualador XVIII, se obtienen resultados semejantes.

En lugar del colorante complejo 1:2-metálico pueden emplearse también, solos, mezclados entre sí o mezclados con colorantes complejos 1:2-metálicos, los colorantes



tes de las fórmulas siguientes:





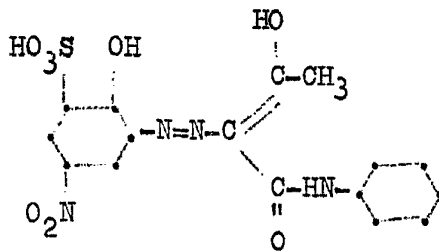
= 32 =

EJEMPLO 2.

En un aparato para teñir madejas se humectan durante 10 minutos, a 50°C, en 2000 litros de agua y 6 kg de ácido sulfúrico al 98%, 100 kg de hilo de lana. Se añaden luego 10 kg de sulfato sódico cristalizado, 1 kg de agente igualizador II, 1,5 kg del compuesto complejo 1:1-crómico del colorante de la fórmula

10.

(9)

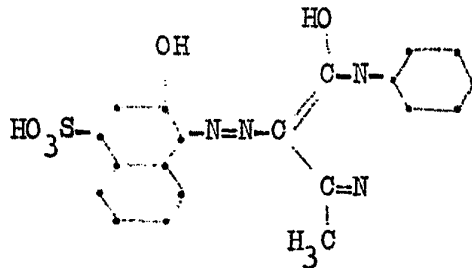


15.

1,0 kg del colorante complejo 1:1-crómico de la fórmula

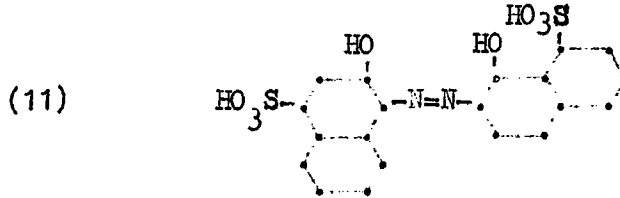
20.

(10)



25.

y 0,7 kg del colorante complejo 1:1-crómico de la fórmula



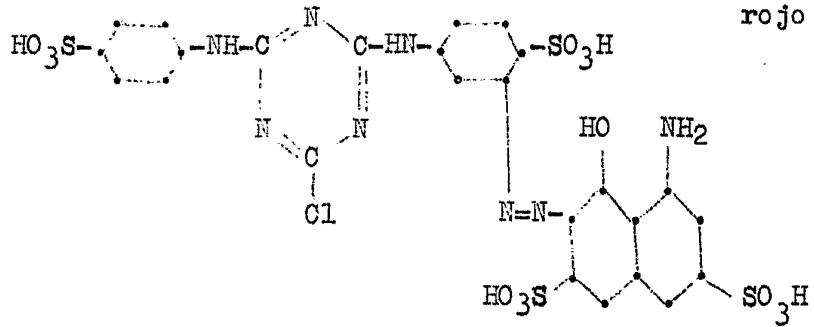
- se calienta en 20 minutos hasta 80°C y se tiñe durante
5. una hora a esta temperatura. A continuación se enjuaga. Para neutralizar el ácido sulfúrico que queda en la lana, se la puede tratar aún con una solución acuosa de acetato sódico, a la temperatura ambiente, durante 20 minutos. Por último, se centrifuga y se seca el hilo, teñido de un pardo uniforme.
 - 10.

EJEMPLO 3.

- En un aparato para teñir bobinas cruzadas se humectan durante 10 minutos, a 50°C y en 1000 litros de
15. agua a los que se ha añadido un kg de agente igualador II, 100 kg de hilo de lana en forma de bobinas cruzadas. Se agregan luego 2 kg de ácido acético al 80%, 10 kg de sulfato sódico cristalizado y 1 kg de uno de los colorantes de las fórmulas siguientes:



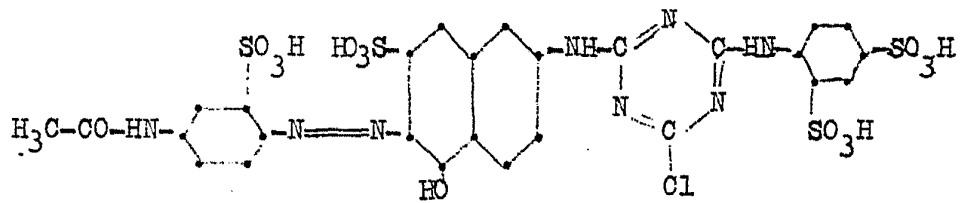
(12)



5.

10.

(13)

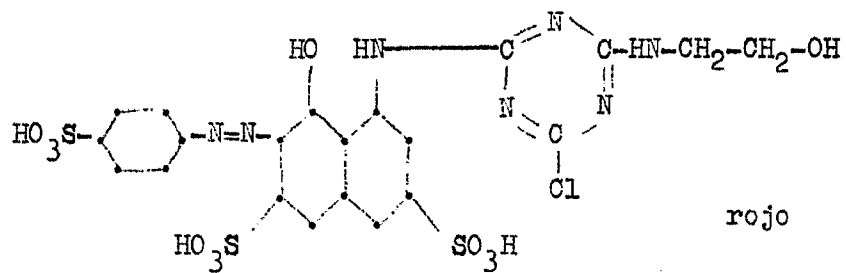


15.

escarlata

20.

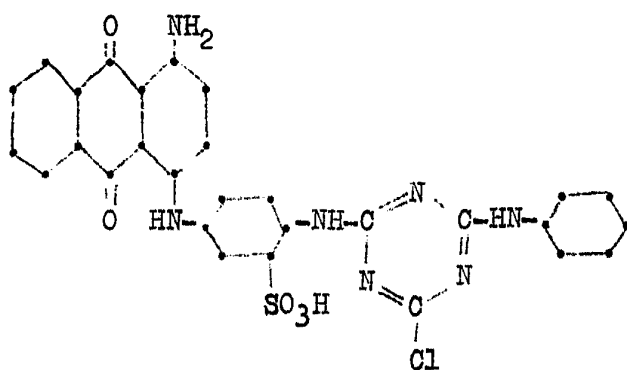
(14)



25.



(15)



azul

5.

Se aumenta la temperatura en 40 minutos hasta la ebullición y se hierve durante 60 minutos. A continuación se enjuaga y luego se escurren y secan las bobinas cruzadas.

10.

La lana está teñida de modo sólido y homogéneo y las bobinas no están deformadas.

EJEMPLO 4.

15.

En un aparato para teñir peinado de lana se empacan 100 kg de peinado de lana en forma de bobinas. En el recipiente de preparación se dispone el baño siguiente:

20.

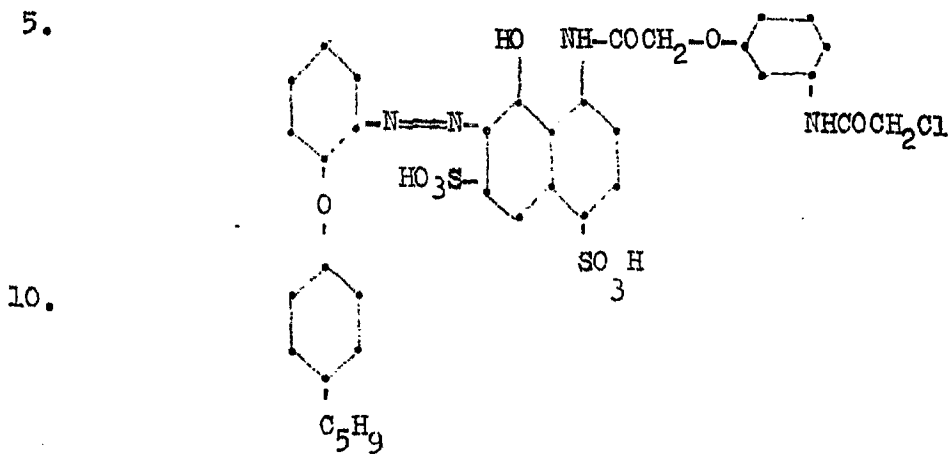
- 1500 litros de agua
- 2 kg de ácido acético glacial
- 5 kg de sulfato sódico



= 36 =

1 kg de agente igualador XII

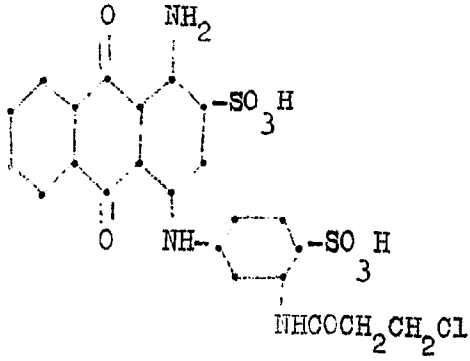
2 kg de colorante de la fórmula





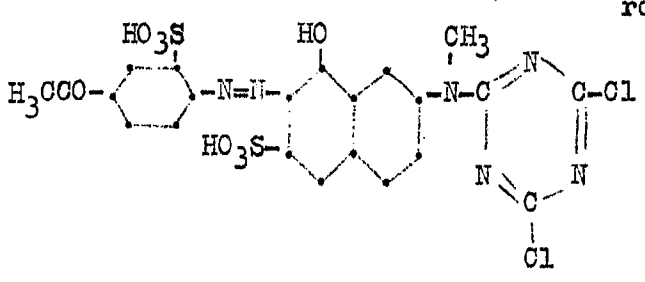
Se aumenta, mediante adición de amoníaco, el pH hasta 8,5 y, con el vapor cerrado, dejase circular. Por último, se enjuaga bien y se seca. Resulta una tintura roja sólida e igual. La bobina de lana peinada no queda deformada. Resultados semejantes se logran por los igualadores X, XI, IV, III, V o si se reemplaza el colorante anterior por uno de los colorantes siguientes:

10.



azul

15.



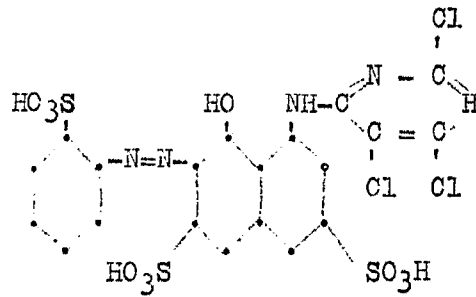
rojo



1965

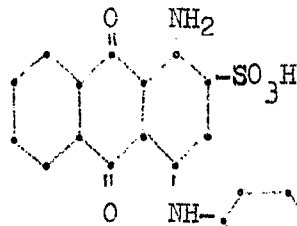
= 39 =

5.



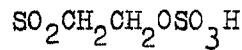
rojo

10.



azul

15.



20. EJEMPLO 5.

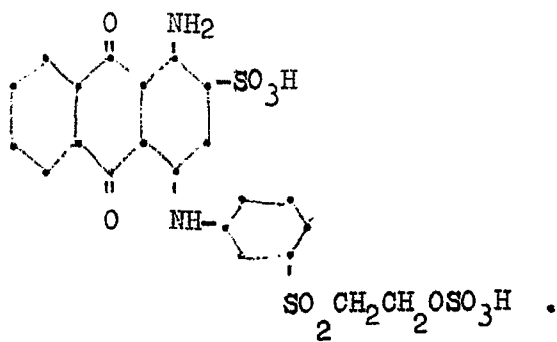
200 kg de hilo de lana se introducen, con el soporte del material, en un aparato para teñir madejas que contienen la preparación siguiente:



= 40 =

- 4000 litros de agua
4 kg de ácido acético glacial
10 kg de sulfato sódico
2 kg de agente igualador II
5. 3 kg de colorante de la fórmula

10.



15. La temperatura inicial es de 40°C. En el curso de 40 minutos se calienta hasta la temperatura de ebullición y se tiñe durante 20 minutos a esta temperatura. A continuación se enjuaga y se seca. Resulta una tintura azul sólida e igual del hilo de lana. Este es abierto y voluminoso y no se pega entre sí. Resultados semejantes dan todos los otros colorantes del ejemplo 4.



EJEMPLO 6.

En un aparato para teñir madejas se humectan 100 kg de hilo, constituido por 92% de lana y 8% de fibra cortada de cloruro de polivinilo, no encogida, en 2000 litros de agua a 50°C, con adición de 0,5 kg del agente

5.

igualador X. Luego se efectúa la adición de

6 kg de ácido sulfúrico al 98%

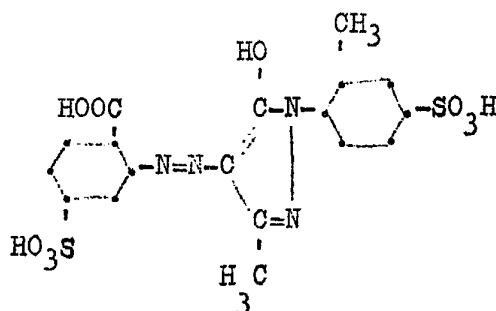
5 kg de sulfato sódico

10.

0,7 kg del colorante complejo 1:1-crómico con

el componente colorante de la fórmula

15.

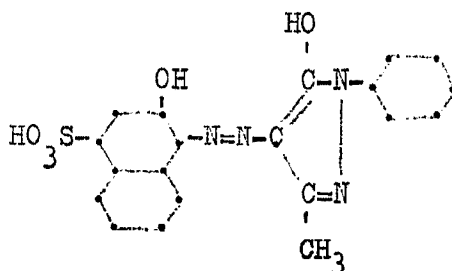


20.

0,7 kg del colorante complejo 1:1-crómico con

el componente colorante de la fórmula

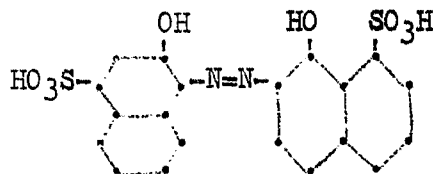
25.





= 42 =

y 0,7 kg del colorante complejo 1:1-crómico con el componente colorante de la fórmula



5. Se aumenta la temperatura en el curso de 60 minutos hasta 80°C y se tiñe durante 60 minutos a esta temperatura. Luego se enjuaga el género y en el último baño de enjuague se le neutraliza por adición de 6% de acetato sódico.

10. Resulta una tintura de color pardo, sólida e igual.

Durante la tinción no se produce ninguna formación de canales en el material, y el hilo se mantiene abierto y voluminoso. Mediante la tinción a 80°C, el hilo

15. mixto se encoge sólo un poco, de modo que en la vaporización ulterior se obtiene un hilo henchido.

En lugar del agente igualador X pueden emplearse también los productos citados en el ejemplo 4, así como



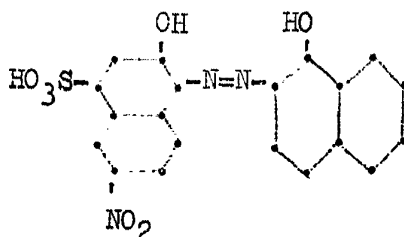
los agentes igualadores II o XVIII.

EJEMPLO 7.

En un aparato para peinado se empacan 100 kg de peinado de lana. En el recipiente de preparación se dispone el baño siguiente:

- 1200 litros de agua
- 1,5 kg de ácido acético al 80%
- 0,4 kg de agente igualador III
- 0,3 kg del producto de condensación a base de 1 mol de la mezcla comercial de aminas grasas superiores a base de aminas grasas con 16 a 22 átomos de carbono y 70 moles de óxido de etileno
- 10 kg del colorante de la fórmula

15.



Tan pronto como este baño se ha calentado a 80°C, se le hace circular por el aparato tintórico. Se tinte a 80°C. Al



cabo de 30 minutos se añade 1 kg de ácido acético al 80% y después de otros 15 minutos 1 kg de ácido fórmico al 85%. A los 15 minutos, el baño está ampliamente agotado.

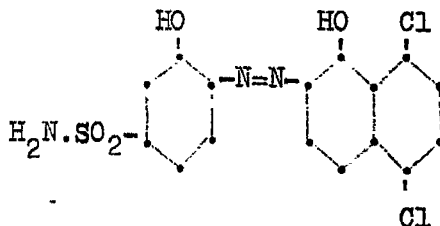
- Se efectúa entonces la adición de 1,5 kg de bicromato potásico y, 30 minutos después, la de 3% de amoníaco. La temperatura sigue siendo todavía de 80°C. Por último, se enjuaga a fondo, se escurre y se seca. Resulta una tintura negra sólida e igual. El peinado no está deformado, sino que conserva su forma.
- 5.

EJEMPLO 8.

10. En un aparato para teñir bobinas cruzadas se humectan en 2000 litros de agua a 50°C 100 kg de hilo de nylon 6-Spun, en forma de bobinas cruzadas cónicas. Luego se efectúa la adición de:

15. 1,2 kg de ácido acético glacial
 5 kg de sulfato sódico
 2 kg de agente igualador VI
 1 kg del colorante complejo 1:2-crómico con dos moléculas del componente colorante de la fórmula

20.





5. Se aumenta la temperatura en el curso de 60 minutos hasta la ebullición y se tiñe hirviendo el hilo durante 60 minutos. Luego se enjuaga y se seca. Resulta una tintura azul sólida e igual. Las bobinas no se deforman durante la tinción.

Se obtienen resultados semejantes con los agentes igualadores XIII, XVI y XVIII.

EJEMPLO 9.

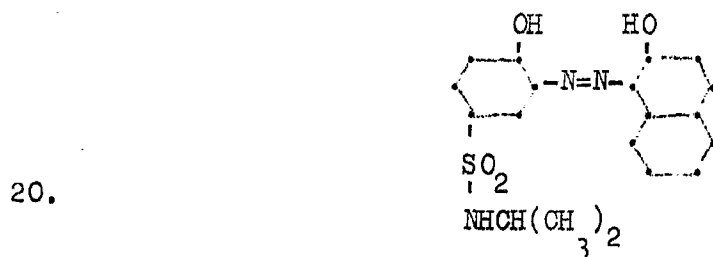
10. En un aparato para teñir madejas se humectan 200 kg de hilo de lana en forma de madejas con 3000 litros de agua a 50°C. Luego se efectúa la adición de:

2 kg de ácido acético glacial

5 kg de sulfato sódico

4 kg de agente igualador XVII

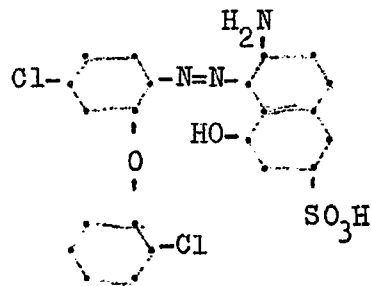
15. 2 kg del complejo 1:2-cobáltico con dos moléculas del componente colorante de la fórmula





0,5 kg del colorante de la fórmula

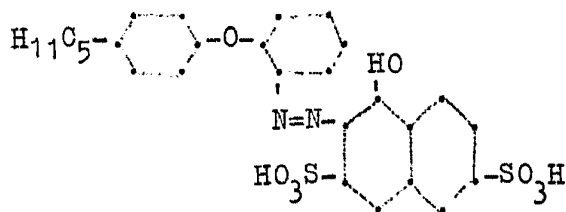
5.



10.

y 0,5 kg del colorante de la fórmula

15.



20.

Se lleva la temperatura en el curso de 40 minutos hasta la ebullición y se tiñe el hilo hirviendo durante 60 minutos. A continuación se enjuaga y se seca. Resulta una tintura burdeos igual. El hilo de lana está abierto y voluminoso.

25.



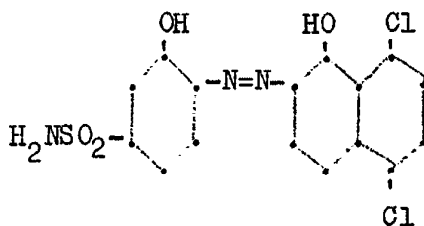
= 47 =

Resultados semejantes se obtienen con los agentes igualadores XIII, XIV, VI, VII, VIII, IX, XV y XVI.

EJEMPLO 10.

- En una tina de aspás se humectan previamente
5. 100 kg de piezas de lana con 4000 litros de agua a 40°C.
Se efectúa luego la adición de:

- 2 kg de ácido acético glacial
1 kg de agente igualador VIII y
0,5 kg del colorante complejo 1:2-crómico con
dos moléculas del componente colorante de
la fórmula
- 10.



15. Se aumenta la temperatura, en el curso de 45 minutos, hasta la ebullición y se tifen hirviendo, durante 30 minutos, las piezas de lana. Luego se enjuaga y se seca. Resulta una tin-



= 48 =

tura azul igual. Durante la tinción las piezas no flotan en la superficie del baño, sino que se hallan siempre dentro del líquido. Se logran resultados semejantes también con los agentes igualadores mencionados en el ejemplo 9 y con los colorantes complejos 1:2-metálicos de los siguientes metales y componentes colorantes:

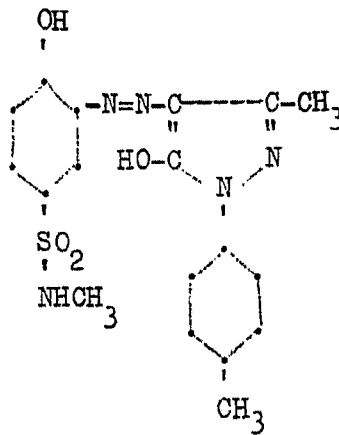
5.

Metal

Complejo colorante

Matiz

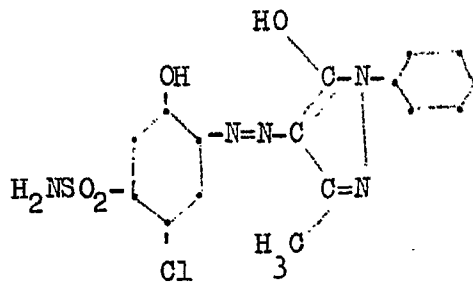
Co



amarillo

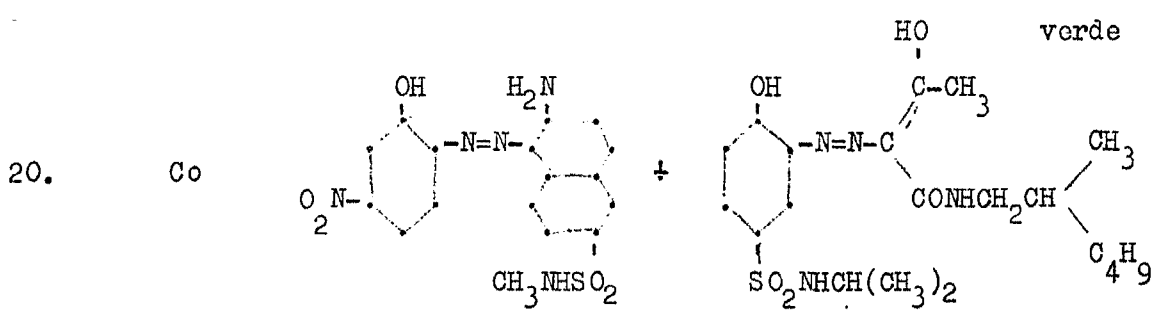
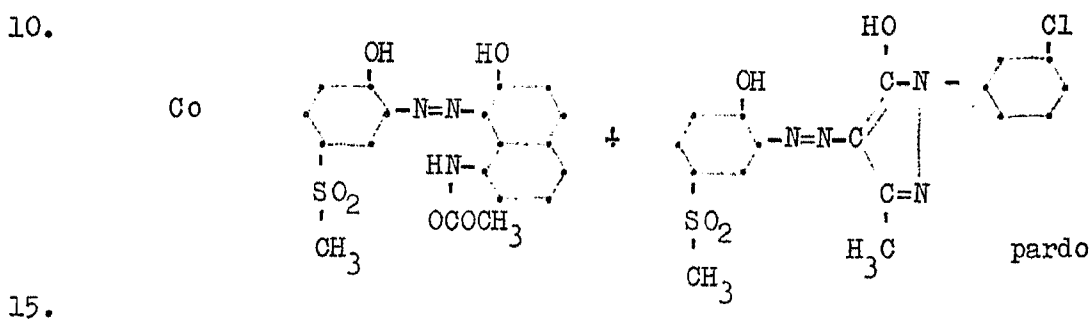
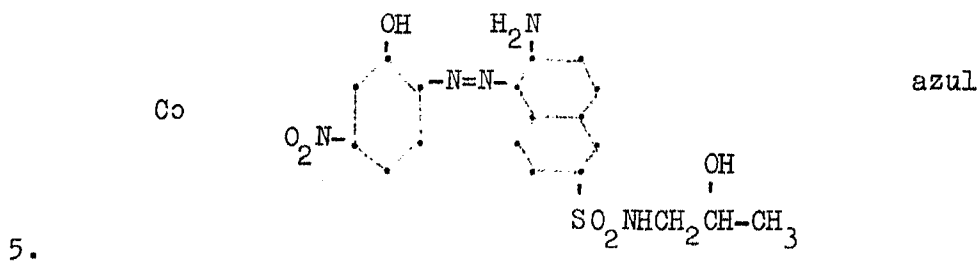
10.

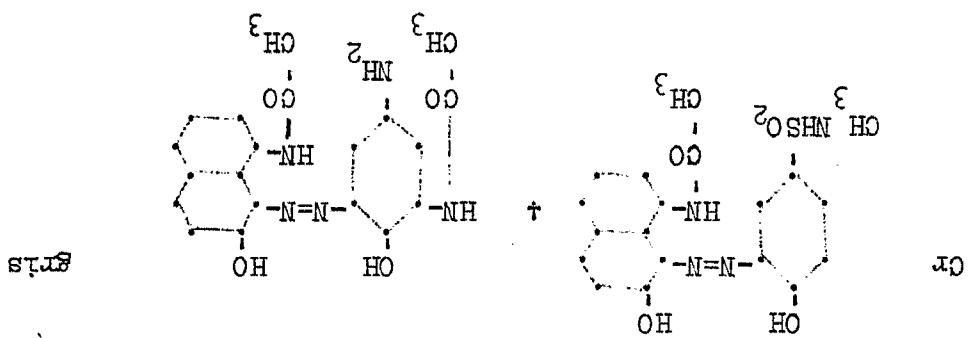
Cr



rojo

15.





5.

= 50 =





= 51 =

N O T A

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridades suizas nº 12 574/65 del 9 de septiembre de 1965, y núm. del 10 de Agosto de 1966, existiendo en ambas unidad de invención:

5. 1. Procedimiento para teñir fibras textiles nitrogenadas, que se caracteriza por teñirse las fibras con colorantes para lana en presencia de:
 - a) compuestos amónicos cuaternarios de compuestos poliglicólicos, y
 - b) ésteres ácidos de compuestos poliglicólicos, derivados de oxácidos por lo menos dibásicos,
10. conteniendo, tanto los compuestos cuaternarios como los ésteres, un radical hidrocarburo alifático con 12 a 24 átomos de carbono, ligado al nitrógeno, y grupos $-(\overset{|}{\text{CH}}-\overset{|}{\text{CH}}-\text{O})_k$ ligados al nitrógeno, donde k significa un número entero positivo, existen en total en la molécula por lo menos 4 y a lo sumo 200 grupos $\overset{|}{\text{CH}}-\overset{|}{\text{CH}}-\text{O}$ y por lo menos una parte esencial de estos grupos corresponde a la fórmu-
- 15.



12 a 24 átomos de carbono,

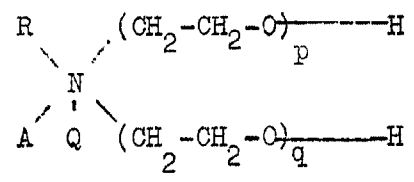
m y s significan cada uno un número entero por valor de 2 a lo sumo, y

p, q y r significan números enteros, de modo que la suma $p+q+r(m-1)$ valga por lo menos 4 y a lo sumo 200.

5.

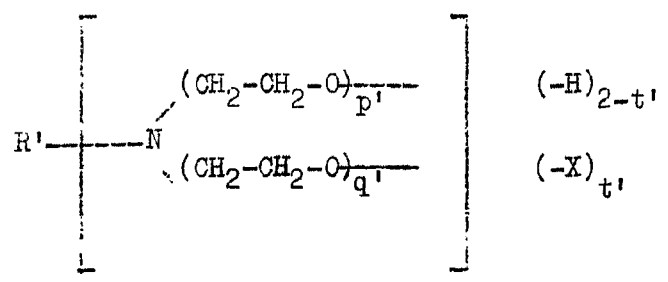
3. Procedimiento según la reivindicación 2, que se caracteriza en que los compuestos amónicos cuaternarios a) corresponden a la fórmula

10.



y los ésteres ácidos b) corresponden a la fórmula

15.





= 54 =

en las que

R y R' significan radicales hidrocarburos alifaticos con 12 a 24 atomos de carbono,

A significa un anión,

5.

Q significa el radical que se obtiene después de separar de un agente de cuaternizacion de la fórmula A-Q el anión A,

X significa el radical que se obtiene después de separar de un oxacido por lo menos bibasico un grupo HO,

10.

t' significa un número entero por valor de 2 a lo sumo y

p, q, p' y q' significan numeros enteros, de modo que las sumas p+q y p'+q' valgan cada una por

15.

lo menos 4.

4. Procedimiento segun una de las reivindicaciones 1 a 3, que se caracteriza por emplearse, en concepto de colorantes, colorantes reactivos y/o colorantes complejos 1:1-cromicos, provistos de grupos de acido sulfonico, y los compuestos amónicos cuaternarios a) y esterres acidos b) que contienen cada uno en la molecula de 6 a 9 grupos $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$.

20.



5. Procedimiento según la reivindicación 4, que se caracteriza en que los compuestos amónicos cuaternarios contienen como anión un átomo de halógeno.

5. 6. Procedimiento según la reivindicación 5, que se caracteriza en que los átomos de nitrógeno cuaternarios están ligados a cloroacetamida, etilenclorohidrina, etileno-bromohidrina, epiclorohidrina o epibromohidrina.

10. 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, que se caracteriza por emplearse, en concepto de colorantes, colorantes complejos 1:1-cromícos provistos de grupos de ácido sulfónico, colorantes complejos 1:2-cró-micos o cobálticos exentos de grupos acuosolubilizantes ácidos o colorantes para lana ácidos, exentos de metal
15. ligado en complejo y de agrupaciones reactivas, y por emplearse los compuestos amónicos cuaternarios a) y los ésteres ácidos b) que contienen cada uno en la molécula por lo menos 15 grupos $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$.

20. 8. Procedimiento según la reivindicación 7, que se caracteriza en que los compuestos amónicos cuaternarios a) y los ésteres ácidos b) contienen cada uno de 20 a 35 grupos $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ en la molécula.



= 56 =

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 7 y 8, que se caracteriza en que los átomos de nitrógeno cuaternarios de los compuestos a) están ligados a sulfato de dimetilo.
5. 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, que se caracteriza en que los ésteres ácidos b) contienen grupos de éster sulfurico ácido.
10. 11. Procedimiento según la reivindicación 10, que se caracteriza en que se emplean ésteres ácidos b) obtenidos por reacción de compuestos poliglicolicos con ácido amidosulfónico en presencia de urea.
15. 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, que se caracteriza por emplearse, en concepto de colorantes, preferentemente colorantes complejos 1:1-crómicos provistos de grupos de ácido sulfónico y por ser la temperatura del baño tintóreo de 85°C solamente.
13. Procedimiento para teñir fibras textiles nitrogenadas.

20. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 57 hojas, foliadas y escritas a máquina



= 57 =

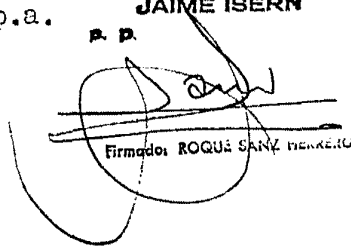
por una sola de sus caras, acompañadas de la documentación correspondiente.

Madrid, a 8 de septiembre de 1966

CIBA, SOCIETE ANONYME

p.a. **JAIME ISERN**

P. D.

5.


Firmado: ROQUE SANE HENKERO

MP.