

PATENTE DE INVENCION

28



=====
Ref: Case 2596. 51/Dr. J/HI.

378 627

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para el teñido de materiales
compuestos de fibras o hilos de poliacrilonitrilo".

=====

Solicitante: SANDOZ, A.G., entidad suiza, residente en Basilea,
Suiza.

=====

El objeto de la presente invención es un
procedimiento para teñir con colorantes básicos
las fibras o hilos de poliacrilonitrilo, o los ma-
teriales que contengan tales fibras o hilos, que
5. se caracteriza porque el teñido se efectúa en pre-



sencia de un compuesto de amonio cuaternario soluble en agua que contiene

- a) varios átomos de nitrógeno básico, de los cuales por lo menos 2 están presentes como radicales de amonio cuaternario,
5. b) por lo menos, 2 restos de aralquilo enlazados a átomos de nitrógeno de la serie fenilalquilo y/o nafilalquilo,
- c) por lo menos, 2 restos de alquilo enlazados a átomos de nitrógeno con 1 hasta 6 átomos de carbono y
10. d) por lo menos un resto alifático que enlaza entre sí dos átomos de nitrógeno básico, que se compone de un radical alquileno con 2 hasta 8 átomos de carbono no interrumpidos por heteroátomos o de un número múltiple de radicales alquileno separados entre sí por los heteroátomos S u O, cada uno con 2 hasta 8 átomos de carbono.
- 15.

- Los compuestos a emplear según el presente procedimiento tienen buena afinidad con el material fibroso e influyen en forma favorable la penetración de los colorantes básicos. Contrario a los medios conocidos no producen en las soluciones acuosas una espuma perturbadora. En los baños de teñido producen una penetración más retardada de los colorantes básicos sobre el material de fibras y son, en el procedimiento según la presente invención, excelentemente adecuados para regular la velocidad de penetración de los colorantes básicos al teñir fibras o hilos de poliacrilonitrilo. Se trabaja bajo las condiciones de teñido,
- 20.
 - 25.
 30. con relación a la proporción de flota, cantidad de co



lorante y temperatura de teñido, usuales en el teñido de poliacrilonitrilo con colorantes básicos. El teñido se puede efectuar con temperatura creciente a 100°C o bajo presión estática, por ejemplo a 100 - 120°C.

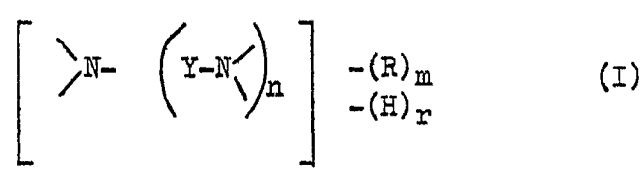
5. Además de los compuestos de amonio cuaternario, a emplear según la presente invención, se pueden agregar los aditivos de baño usuales para el teñido con colorantes básicos, por ejemplo sales, tales como sulfato, cloruro o acetato sódico, o ácidos, tales como el ácido acético o también soluciones tampón.
10. Los compuestos de amonio cuaternario a emplear se pueden aplicar en forma de compuestos puros o como mezclas industriales. Asimismo se pueden aplicar por sí solas o en combinación con compuestos tensioactivos adecuados, tales como, por ejemplo, los productos de adición tensioactivos de óxido etilénico o aminas grasas, alcoholes grasos o alquilfenoles. La cantidad de los compuestos de amonio cuaternario a emplear dependen de las condiciones de teñido presentes en cada caso, por ejemplo de la clase y cantidad de los colorantes básicos y del carácter y del estado de elaboración del material de fibra a teñir. Ascende por ejemplo a 0,02 - 2 % del peso de la mercancía y se puede agregar al baño de teñido antes o durante el desarrollo del
15. teñido. También es posible tratar previamente el material fibroso con un compuesto cuaternario. El material fibroso a teñir se puede presentar en forma arbitraria, por ejemplo como fibras sueltas, como hilo o como tejido. De acuerdo con su composición se pueden componer
20. de poliacrilonitrilo puro o de copolímeros que muestren
- 25.
- 30.



una parte considerable de poliacrilonitrilo, por ejemplo, de copolímeros de acrilonitrilo con alcohol vinílico, acetato de vinilo, acrilatos y metacrilatos, acrilamidas o cloruro vinílico. Además puede estar compuesto de una sola clase de fibras o de mezcla de tales.

5. Como colorantes básicos adecuados según la presente invención entran por ejemplo en consideración los colorantes de la serie di- y triarilmetano, de la serie azino, oxazino, tiazino y tiazol, colorantes de xanteno, colorantes acridínicos, colorantes de quinolina, colorantes de quinoftalona, colorantes de cianina, metina, azometina y polimetina, colorantes básicos azóicos y básicos antraquinónicos, colorantes nitro- y naftoquinonimídicos, así como colorantes con radicales cíclicos de imonio o radical onio externo.

10. Los compuestos de amonio cuaternario a emplear según el presente procedimiento, se pueden obtener haciendo reaccionar 1 mol de una di- o poliamina, por ejemplo, de fórmula general



20. en la que H significa un átomo de hidrógeno intercambiable, R un resto alifático, en caso dado sustituido, con 1 hasta 6 átomos de carbono, Y un resto alifático que se compone de un radical alquileno con 2 hasta 8



- átomos de carbono o de un número múltiple de radicales alquilenos separados entre sí por los heteroátomos O ó S con 2 hasta 8 átomos de carbono, m significa O ó un número entero, n un número entero con un valor mínimo de 1 y r un número entero con un valor mínimo de 3, en la que $m + r$ ha de ser igual a $n + 3$, con, por lo menos, 2 moles de un agente de aralquilización de la serie naftilalquilo y/o de la serie fenilalquilo, y las poliamidas N-aralquiladas^{asi}/obtenidas,
5. en forma de aminas libres, se cuaternizan según métodos conocidos con agentes de peralquilación que son adecuados para la introducción de un resto alquilo inferior. Como aminas de la fórmula (I) indicada entran por ejemplo en consideración:
- 10.
15. 1. Las alquilendiaminas, tales como etilendiamina, propilendiamina, hexilendiamina, diaminoctano, N-monometilhexilendiamina, di-(aminopropil)-sulfuro;
2. Las dialquilentriaminas, tales como la dietilentriamina, dipropilentriamina, bis-(aminopropil)-metilamina, dihexilentriamina;
20. 3. Las polialquilenpoliamidas más elevadas, tales como la trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilén hexamina y hexaetilenheptamina y las poliaminas que se pueden obtener por reducción de los productos de adición de acrilonitrilo a aminas, tales como por ejemplo
25. la tetra-(aminopropil)-pentaetilenhexamina. Asimismo entran en consideración los productos de sustitución de estas aminas tales como por ejemplo una tetraetilen pentamina en la que un átomo de hidrógeno móvil está
30. sustituido por el resto metilo, etilo, β -cianetilo,



hidroxietilo o mercaptoetilo;

4. Las aminas que se pueden obtener por adición de acrilonitrilo a polioles y otras sustancias con átomos de hidrógeno activos y ulterior reducción de los radicales nitrilo, tales como el 1, 2, 3-tri-(-amino-propoxi)-propano.
- 5.

- Agentes de aralquilización adecuados de la serie naftilalquilo y de la serie fenilalquilo son, por ejemplo, la 1-(clorometil)-naftalina, 2-(clorometil)-naftalina, 1- o 2-(2'-bromoetil)-naftalina, cloruro de 2-, 3- o 4-metilbencilo, bromuro de 2-, 3- o 4-etilbencilo, cloruro de 2-, 3- o 4-isopropilbencilo, β -cloro- y β -bromoetilbenceno, óxido de estireno, cloruro de 2-, 3- o 4-fenoxibencilo, cloruro de fenoxietilo y especialmente cloruro de bencilo.
- 10.
- 15.

- Como agentes de peralquilización son adecuados, por ejemplo, los haluros alquílicos y los sulfatos alquílicos, que muestran restos alquilo con 1 hasta 6 átomos de carbono, por ejemplo, el yoduro de n-hexilo, bromuro de n-butilo, bromuro de metilo, yoduro de etilo, sulfato de dietilo y especialmente el sulfato de dimetilo.
- 20.

- Los compuestos amónicos a emplear según la presente invención son a temperatura ambiente líquidos de elevada viscosidad o pastas viscosas glutinosas o materiales cristalinos sólidos. Son solubles en mezclas de alcohol-agua, tales como, por ejemplo, mezclas de isopropanol-agua o en agua bajo las condiciones usuales al teñir con colorantes básicos.
- 25.

30. A continuación se mencionan algunos compuestos



de amonio cuaternario que son especialmente bien adecuados para el procedimiento de teñido según la presente invención y que se pueden obtener según las prescripciones siguientes. En estas prescripciones, así como en los ejemplos las partes significan partes en peso, los porcentajes, porcientos en peso y las temperaturas se indican en grados centígrados.

5.

Instrucciones de preparación

10. A. A una solución calentada a 80° de 74 partes (1 mol) de trimetilendiamina en 125 partes de agua se gotean agitando 506 partes (4 moles) de cloruro ben- cílico. La temperatura interior de la mezcla de reac- ción no deberá sobrepasar aquí los 100° C.

15. Después de gotear se sigue agitando aún durante 90 minutos a 90 - 95° y entonces se mezcla con 533 par- tes de una solución al 30 % de sosa cáustica (4 moles NaOH).

20. La amina insoluble en agua se precipita y se separa. Mediante recristalización en etanol se obtiene en forma cristalina con un punto de fusión de 40 - 41° (sin corregir).

25. 434 partes (1 mol) de la amina así obtenida se disuelven en 525 partes de benceno y se calienta a la temperatura de ebullición del benceno. Bajo agitación se agregan 252 partes (2 moles) de sulfato de dimetilo y se mantiene durante 4 - 5 horas a la temperatura de reflujo del benceno. El compuesto cuaternario que se forma es insoluble en benceno y se precipita como li- quido viscoso. El benceno que se encuentra encima se separa por decantación, el producto de reacción se li-

30.



5. bera del benceno retenido mediante destilación en vacío (aprox. 20 Torr. y 70 - 80°). Se forma una masa muy viscosa de color marrón. El producto formado (compuesto amónico Nr. 1) es soluble en agua-isopropanol (1:1). Posee un poder de retención excelente para colorantes básicos durante el teñido de fibras de poli-acrilonitrilo.

10. Sustituyendo la trimetilendiamina por la correspondiente cantidad de octametilendiamina disuelta en 250 partes de agua y elaborando en la misma forma, se obtiene, después de recristalización en etanol, una amina que funde a 79 - 80° (sin corregir), que, después de la cuaternización da una masa viscosa de color marrón (compuesto amónico Nr. 2). Este posee las mismas propiedades que el compuesto amónico Nr. 1.

15. B. 103 partes (1 mol) de dietilentriamina se disuelven en 250 partes de agua y se calienta a 80 - 90°. A esta solución se gotean 569 partes (4,5 moles) de cloruro bencílico. La temperatura de la mezcla de reacción no deberá sobrepasar los 100°. Después de haber agitado durante 90 minutos a 90 - 100°, se mezcla con 600 partes con una solución al 30 % de sosa cáustica (4,5 moles NaOH) y se agita durante otros 15 minutos.

20. El producto de reacción insoluble en agua se separa y se seca en un vacío de unos 15 Torr. a 100°.

25. El producto de reacción es un líquido viscoso de color marrón.

30. 508 partes (1 mol) de la amina así obtenida se calientan a 60 - 65°. Bajo agitación se gotean 290



- partes de sulfato de dimetilo en unos 30 - 40 minutos. La temperatura sube al gotear y no deberá sobrepasar los 100°. Unos 15 minutos después del goteado se vuelve el producto de reacción espeso como una pasta. Se
5. agregan 66 partes de isopropanol y se agita durante 2 horas a 85 - 90°. Después se introducen y agitan otras 66 partes de isopropanol y se enfría agitando a temperatura ambiente. El producto cuaternizado (compuesto amónico Nr. 3) se disuelve en isopropanol-agua, posee
10. buenas propiedades de retardación. La cuaternización con sulfato dimetílico se puede efectuar también en un disolvente inerte, tal como benceno, en una cantidad de unas 500 hasta 1000 partes por mol de la amina a cuaternizar.
15. C. A 45 partes (aprox. 0,145 moles) de una mezcla de amina industrial compuesta de un 75 % de bis-(hexamtilen)-triamina $H_2N-(CH_2)_6-NH-(CH_2)_6-NH_2$ y homólogos más elevados $H_2N-\left[\frac{(CH_2)_6-NH}{2+n} \right]_n H$ así como aminas de peso molecular más bajo, nitrilos y lactamas
20. se gotean 110 partes (0,87 moles) de cloruro bencilico a una velocidad tal, de manera que la temperatura no sobrepase 120 - 130°. Después de agregar el cloruro bencilico se agregan 100 partes de agua y el conjunto se hierve durante 1 hora bajo reflujo.
25. Después se gotean 115 partes de una solución al 30 % de sosa cáustica. La amina bencilada insoluble en agua se precipita y se separa como fase líquida.
30. A 100 partes de la amina bencilada se agregan sulfato de 60 partes de/dimetilo y el conjunto se agita durante



- 1 hora a 80 - 90°. Se obtiene una masa marrón viscosa (compuesto amónico Nr. 4) que es soluble en agua: isopropanol (1:1) y tiene una capacidad de retención excelente para colorantes básicos durante el teñido de fibras de poliacrilonitrilo.
5. D. A 95 partes en peso de una solución acuosa al 22,5 % de polietilenimina con el peso molecular de 30.000 - 40.000 se gotean, a 90°C, 70 partes en peso de cloruro bencílico. La reacción es exotérmica. La temperatura interior deberá encontrarse entre 100 - 110°C. Terminada la adición del cloruro bencílico se sigue agitando durante 1 1/2 horas a 95-100°C. A continuación se separa por destilación el cloruro bencílico en exceso con agua bajo ligero vacío (aprox. 100 mm Hg). Tan pronto como el producto se vuelva viscoso se debe agregar agua.
10. En total se recuperaron 20 partes en peso de cloruro bencílico, de manera que se consumieron 50 partes en cloruro bencílico.
15. Después de retirar el cloruro bencílico se gotean 60 partes en peso de una solución acuosa al 30 % de sosa cáustica.
20. La poliamina bencilada, insoluble en agua, se precipita y se separa como fase líquida.
25. La capa acuosa inferior se desecha, la capa superior se seca en vacío a 105°C y 15 mm de columna Hg. El residuo secado es marrón claro y muy viscoso.
- 40 partes en peso de la poliamina bencilada,



se reciben en 250 cm² de dioxano. A 80°C se gotean, lentamente, 50 partes en peso de dimetilsulfato.

Aquí no deberá sobrepasar la temperatura interior los 105°C. El producto de reacción se vuelve altamente viscoso, pero aún se puede agitar. Después de continuar la agitación durante 60 minutos, se separa por decantación del dioxano y el producto cuaternario (compuesto amónico 12), se disuelve en agua-isopropanol 1:1.

5.

10.

La siguiente tabla contiene más compuestos amónicos a emplear de acuerdo con la presente invención.

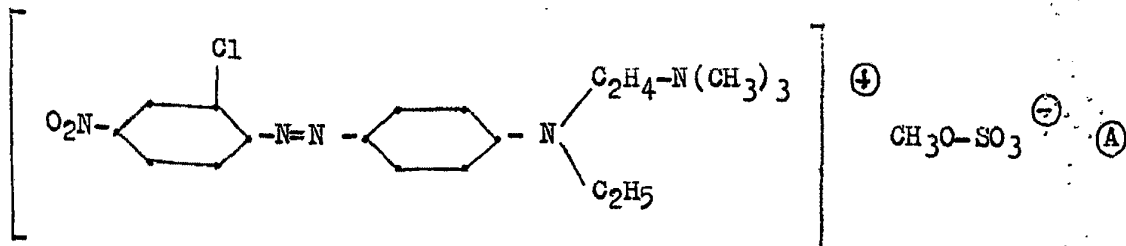
T A B L A 1

Número del compuesto amónico	Poliamina de partida Nombre	Mol	Cloruro ben cílico en moles	Punto de fusión de la amina ben cilada	Sulfato de Dime tilo en mol	Disolvente de cua terni zación		Ejecución según
						Nombre	Partes	
5	etiléndiamina	1	4	92-93°C	2	benceno	525	instruc ción A.
6	tetrametilen- diamina	1	4	134-5°C	2	benceno	525	instruc ción A.
7	hexametilen- diamina	1	4	93-94°C	2	benceno	525	instruc ción A.
8	dipropilen- triamina	1	5	---	3,5	benceno	800	instruc ción B.
9	tetraetilen- pentamina	1	7	---	4	---	---	instruc ción B.
10	pentaetilen- hexamina	1	8	---	3	---	---	instruc ción B.
11	mezcla de 2,2, 4- y 2,4,4-tri metilhexameti- léndiamina	1	2	---	2	benceno	700	instruc ción B.



Ejemplo 1

100 partes de hilo de poliacrilonitrilo en forma de madeja (tipo: More Dyeable Orlon 42, de la firma Dupont) se tiñen en 5000 partes de una flota de teñido, que contiene 0,7 partes del colorante de fórmula



3 partes de acetato sódico, 2 partes de ácido acético al 40 % y 0,6 partes del compuesto amónico Nr. 1.

10. Se introduce el material de fibra a 40° en la flota, se calienta en el transcurso de 45 minutos a 95 - 98° y se tiñe durante 60 minutos a esta temperatura. La adición de medios auxiliares actúa como retardador e igualador sobre la penetración del colorante, de manera que se obtiene un marrón rojizo, muy homogéneo, sólido a la luz y al mojado, mientras que, sin el aditivo de compuesto amónico Nr. 1, el colorante penetra muy rápidamente y el teñido resulta heterogéneo.

15. 0,6 partes del compuesto amónico Nr. 1 se pueden sustituir, sin desventaja, por 0,79 partes de compuesto amónico Nr. 5 ó 11, por 0,59 partes de los compuestos amónicos Nr. 2, 6, 7, 8 ó 9, por 0,46 partes del compuesto amónico Nr. 3 o por 0,33 partes del compuesto amónico Nr. 10 ó 0,4 partes del compuesto amónico Nr. 12.

20. Empleando los compuestos amónicos Nr. 1 hasta 11



al teñir con el colorante Basic. Red. 26 (C.I. Supplement 1963, pag, 162) se obtienen asimismo teñidos rojos, tirando a violeta, homogéneos, sólidos a la luz y al mojado.

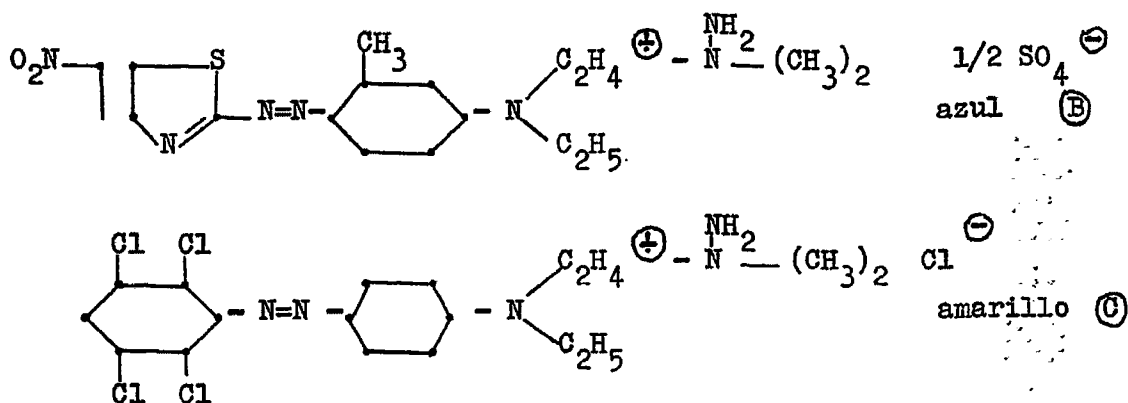
5. Ejemplo 2

Se trabaja según las indicaciones del ejemplo 1 bajo adición del compuesto amónico Nr. 3 y se emplean los colorantes mencionados en la tabla en lugar del colorante A.

T A B L A 2

Nombre del colorante	Número C. I. del colorante	Cantidad del colorante en partes	Cantidad del compuesto amónico Nr. 3 Partes
Safranin B	C. I. 50 240	0,7	0,2
Naranja acridínico brillante	C. I. 46 070	0,7	0,2
Violeta metílico 5 B O	C. I. 42 555	0,5	0,15
Auramina O	C. I. 41 000	0,7	0,4
Rodamina B	C. I. 45 170	0,7	0,4
Azul genacrílico 6 G	C. I. 42 025	0,5	0,4
Rojo básico 26	---	0,7	0,8
Colorante B	---	0,7	0,6
Colorante C	---	0,7	0,6

10. Los colorantes B y C corresponden a las fórmulas



Los teñidos obtenidos son muy homogéneos.

Ejemplo 3

100 partes de hilos de poliacrilonitrilo de distintas proveniencias (tabla 3) se tiñen en 5000 partes de una flota de teñido que contiene 3 partes de acetato sódico, 2 partes de ácido acético al 40%, 0,16 hasta 1,0 partes de un compuesto amónico mencionado en la tabla 3 a continuación, así como 0,7 partes del colorante A.

T A B L A 3

Material de poliacrilonitrilo	Compuesto amónico		
Nombre	Fabricante	Número	Cantidad en partes
Crylor 20	Crilor SA (F)	3	0,16
Isacryl 16	Soc. ACSA Appl. chim. (It)	3	0,40
Dralon HB	Bayer Leverkusen (D)	3	0,30
Courtelle	Courtauld Ltd (GB)	3	0,40
Acrylan	Chemstrand Comp. (USA)	3	0,30
Euroacryl	Soc ANIC (It)	3	1,0
Euroacryl	Soc. ANIC (It)	5	0,79
Euroacryl	Soc. ANIC (It)	10	0,79
Exlan	Japan Exlan Ind.	5	0,48
Exlan	Co. Ltd. (Japon)	10	0,48

28 FEB 1969



Se introduce el material de fibra a 40° en la flota, se calienta en el transcurso de 45 minutos a 95 - 98° y se tiñe durante 60 minutos a esta temperatura.

5. La adición del agente auxiliar actúa como retardador e igualador sobre la penetración del colorante. Se obtienen teñidos homogéneos, sólidos a la luz y al mojado.

Ejemplo 4

10. 100 partes de hilos de poliacrilonitrilo en forma de madeja (more Dyable Orlon 42) se tiñen en 5000 partes de una flota de teñido que contiene

0,7 partes del colorante A

3 partes de acetato sódico

15. 2 partes de ácido acético al 40 %

0,395 partes del compuesto amónico Nr. 3

0,395 partes de un producto de adición de 35 moles de óxido etilénico a un mol de aceite de ricino.

20. Se introduce el material de fibra a 40° en la flota, se calienta en el transcurso de 45 minutos a 95 - 98° y se tiñe durante 60 minutos a esta temperatura. La adición del agente auxiliar actúa como retardador e igualador sobre la penetración del colorante,
25. de manera que se obtiene un teñido homogéneo, sólido a la luz y al mojado.

Empleando el colorante Basic. Red. 26 en lugar del colorante A se obtiene asimismo un teñido homogéneo, sólido a la luz y al mojado.



Ejemplo 5

5. 100 partes de hilo de poliacrilonitrilo en forma de madeja (tipo More Dyable Orlon 42 de la firma Du Pont) se tiñen en 5000 partes de una flota de teñido que contiene

0,7 partes del colorante A

3 partes del acetato sódico

2 partes de ácido acético al 40 %

0,5 partes del compuesto amónico Nr.4.

10. Se trabaja en la forma descrita en el ejemplo 4 y se obtiene un teñido homogéneo, marrón rojizo, sólido a la luz y al mojado.

En lugar del colorante A se pueden emplear por ejemplo los siguientes colorantes:

15. 0,5 % de azul genacrílico 6 G (C.I. 42 025)

0,7 % del colorante B o

0,7 % del rojo básico 26

- N O T A -

20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en

25. Suiza, con fecha 28 de diciembre de 1966, bajo el número 18629/66; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido

30. invento, y por lo que se solicita Patente de Invención



por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA EL TEÑIDO DE MATERIALES COMPUESTOS DE FIBRAS O HILOS DE POLIACRILONITRILLO"; caracterizándose por lo siguiente:

- 1a.- "Procedimiento para el teñido de materiales compuestos de fibras o hilos de poliacrilonitrilo" o de materiales que contengan tales fibras o hilos con colorantes básicos, caracterizado porque los citados materiales de poliacrilonitrilo se someten a la acción de una flota de teñido, acuosa y débilmente ácida, a la cual se incorpora un compuesto de amonio cuaternario, soluble en agua, que contiene varios átomos de nitrógeno básico, de los cuales por lo menos 2 están presentes como radicales de amonio cuaternario, por lo menos, 2 restos de aralquilo enlazados a átomos de nitrógeno de la serie fenilalquilo y/o naftilalquilo, por lo menos, 2 restos de alquilo enlazados a átomos de nitrógeno con 1 hasta 6 átomos de carbono y por lo menos, un resto alifático que enlaza entre sí dos átomos de nitrógeno básico, de un radical alquileno con 2 hasta 8 átomos de carbono no interrumpido por heteroátomos o de un número múltiple de radicales alquilo no separados entre sí por los heteroátomos S u O, cada uno con 2 hasta 8 átomos de carbono.
5. 1a.- "Procedimiento para el teñido de materiales compuestos de fibras o hilos de poliacrilonitrilo" o de materiales que contengan tales fibras o hilos con colorantes básicos, caracterizado porque los citados materiales de poliacrilonitrilo se someten a la acción de una flota de teñido, acuosa y débilmente ácida, a la cual se incorpora un compuesto de amonio cuaternario, soluble en agua, que contiene varios átomos de nitrógeno básico, de los cuales por lo menos 2 están presentes como radicales de amonio cuaternario, por lo menos, 2 restos de aralquilo enlazados a átomos de nitrógeno de la serie fenilalquilo y/o naftilalquilo, por lo menos, 2 restos de alquilo enlazados a átomos de nitrógeno con 1 hasta 6 átomos de carbono y por lo menos, un resto alifático que enlaza entre sí dos átomos de nitrógeno básico, de un radical alquileno con 2 hasta 8 átomos de carbono no interrumpido por heteroátomos o de un número múltiple de radicales alquilo no separados entre sí por los heteroátomos S u O, cada uno con 2 hasta 8 átomos de carbono.
10. 2a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, caracterizado porque a la flota de teñido se incorpora una mezcla de varios compuestos de amonio cuaternario solubles en agua.
15. 2a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, caracterizado porque a la flota de teñido se incorpora una mezcla de varios compuestos de amonio cuaternario solubles en agua.
20. 2a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, caracterizado porque a la flota de teñido se incorpora una mezcla de varios compuestos de amonio cuaternario solubles en agua.
25. 2a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, caracterizado porque a la flota de teñido se incorpora una mezcla de varios compuestos de amonio cuaternario solubles en agua.



3ª.- " Procedimiento para el teñido de materia-
les compuestos de fibras o hilos de poliacrilonitrilo",
tal y como queda sustancialmente descrito en la presente
Memoria.

5. Esta Memoria consta de 18 hojas escritas a ma-
quina por una sola cara.

Madrid 23 FEB. 1969

SANDOT, A.G.