

442143

Int. Cl.: D06P

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

por "PROCEDIMIENTO PARA TERNIR CON IGUALDAD MATERIALES DE POLIACRILONITRILLO", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. Este invento se refiere a un procedimiento para la tinción igualada de materiales de poliacrilonitrilo de diferente substantividad, al baño para la realización de este procedimiento y al material de poliacrilonitrilo así teñido.

10. Los colorantes catiónicos especialmente desarrollados para la tinción de las fibras de poliacrilonitrilo se distinguen en general por muy buena substantividad y poder de estructuración, alto nivel de solidez y un tono cromático brillante. En cambio,

- su capacidad de migración en la mayoría de los substratos de material de fibra de poliacrilonitrilo, como por ejemplo Orlon 42, es sólo escasa a la temperatura de ebullición (98 a 100° C). A consecuencia de ello,
5. las desigualdades que por la gran rapidez de substantivación de estos colorantes se originan durante las operaciones de aplicación únicamente son allanables en condiciones que pugnan con la productividad de la industria tintórea o el mantenimiento de la calidad del género textil, como son, por ejemplo, la prolongación de la fase de ebullición o un aumento importante de la temperatura para teñir.
- 10.

- Para evitar estas dificultades se han desarrollado diversos procedimientos tintóreos, todos los cuales tienen sin embargo el inconveniente de tener que ser ajustados al tipo de fibra de poliacrilonitrilo, a la forma de presentación, a las circunstancias del equipo, a la rapidez de fijación de los colorantes empleados y a la intensidad del colorido. Se proponen la dilatación del proceso de fijación, ya sea por el ascenso lento del calentamiento, ya sea por la adición de cantidades respetables de retardadores catiónicos o aniónicos. En la práctica se da la preferencia a una combinación de estas dos posibilidades.
- 15.
- 20.

- Ahora se ha descubierto un procedimiento tintóreo que permite teñir uniformemente de manera sencilla materiales de poliacrilonitrilo con diferente rapidez de fijación, es decir, material de poliacrilonitrilo de substantividad rápida, lenta y normal. El nuevo procedimiento se caracteriza por emplearse a lo
- 25.

menos un colorante catiónico migrante, a lo menos un electrólito y eventualmente retardadores catiónicos migrantes.

- Con el empleo de colorantes catiónicos migrantes es perfectamente admisible una desigualdad considerable en la substantividad, ya que esta desigualdad se equilibra en el tiempo normal de tinción (unos 60 minutos a temperatura de 98 a 100° C). De llo se derivan ventajas, en particular una fase de calentamiento claramente abreviada en comparación con el caso de empleo de colorantes no migrantes (para elevar la temperatura del baño de 80 a 100° C se requieren de 15 a 20 minutos, y no ya 45 a 90 minutos).

- Por lo demás, no hay necesidad de añadir un retardador catiónico migrante, o sólo se necesita una adición muy pequeña, cuando se quieren lograr matioes claros; por ejemplo, para una tintura clara se necesita según el invento alrededor de 0,1 a 0,5 % en peso de retardador catiónico de una determinada concentración de materia activa, en lugar de 2 a 3 % en peso del mismo retardador cuando se emplean colorantes catiónicos no migrantes. Se consigue así, aparte de las ventajas ecológicas, un ahorro de costes y no se presentan problemas de bloqueo ni de sobretinción.

- Por otra parte, el procedimiento de este invento permite teñir por un mismo método tintóreo todos los tipos de fibras de materiales de poliacrilonitrilo; ya no hay que acomodarlo, como hasta ahora, al tipo de fibra que se ha de teñir. Las ventajas son

obvias; huelgan los tediosos ensayos previos para las fibras desconocidas y el tiempo y la regulación de la temperatura pueden estandarizarse; y por último otra

5. ventaja más consiste en que las tinturas que a pesar de todo salgan desiguales pueden igualarse sin dificultades prolongando la ebullición.

En el procedimiento de este invento quedan superadas todas esas dificultades. El invento atañe

10. por tanto a un procedimiento para la tinción igualada de materiales de poliacrilonitrilo, el cual se caracteriza en que para teñir materiales de poliacrilonitrilo de diferente substantividad se emplea un baño tintóreo acuoso que contiene a lo menos un colorante catiónico migrante, electrólito y, eventualmente, a lo menos un
15. retardador catiónico migrante y otros suplementos. Este procedimiento permite la tinción igualada de todos los materiales de poliacrilonitrilo en todos los matices posibles.

20. Según la definición, los colorantes y retardadores catiónicos utilizables para el invento deben tener capacidad de migración.

25. En calidad de colorantes catiónicos migrantes son aptos especialmente los que tienen una carga positiva más o menos deslocalizada cuyo peso de cationes es menor de 310, cuyo paracoro es menor de 750 y cuyo $\log P$ es menor de 3,6. El paracoro se calcula aquí según el artículo de O.R. Quayle en Chem. Rev. 53, 439 (1953), y $\log P$ significa la lipofilidad relativa, cuyo cálculo ha sido descrito por C. Hansch y colaboradores

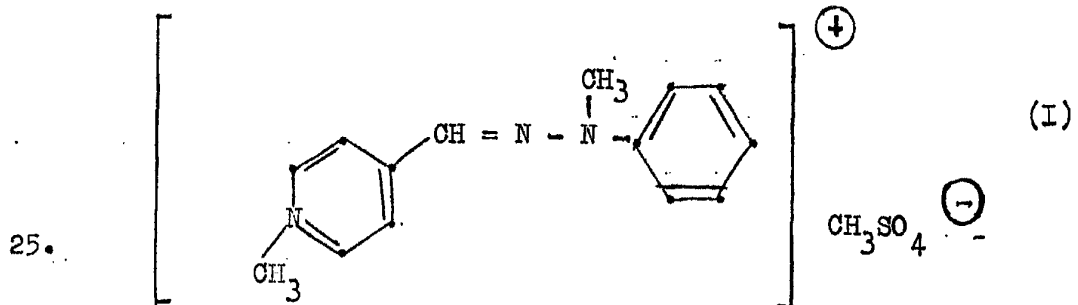
en J. Med. Chem. 16, 1207 (1973). Para ello no se tiene en cuenta la influencia de la carga de los cationes del colorante, lo que da valores de log P superiores en 6 unidades logarítmicas.

5. Colorantes catiónicos migrantes particularmente aptos son aquellos cuyo peso de cationes es menor de 275, cuyo paracoro es menor de 680 y cuyo log P es menor de 2,8.

10. Estos colorantes pueden pertenecer a diferentes clases. Se trata en particular de sales (por ejemplo, cloruros, sulfatos, cloruros de onio o haluros metálicos, como las sales de cloruro de zinc) de colorantes azoicos (como los monoazoicos) o hidrazónicos, de colorantes difenilmetánicos, metínicos o azometínicos o de colorantes pteronínicos, cianínicos, acínicos, oxacínicos o tiacínicos.

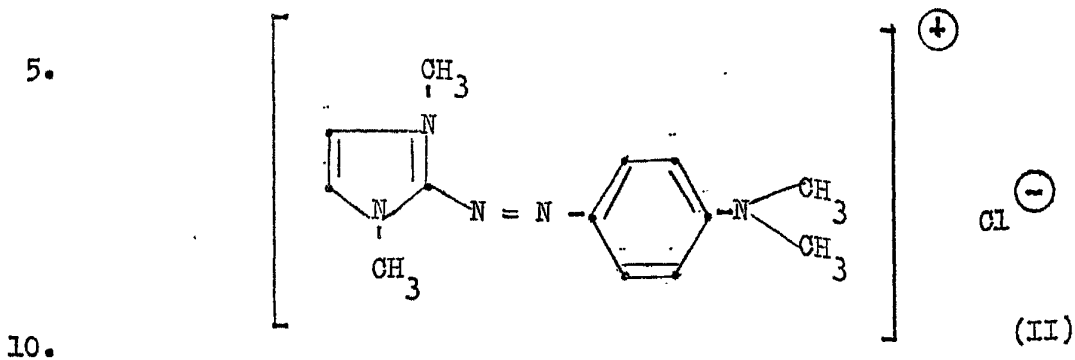
Resultados sumamente buenos en el aspecto de la tricoloría se obtienen con empleo del colorante amarillo de la fórmula I

- 20.

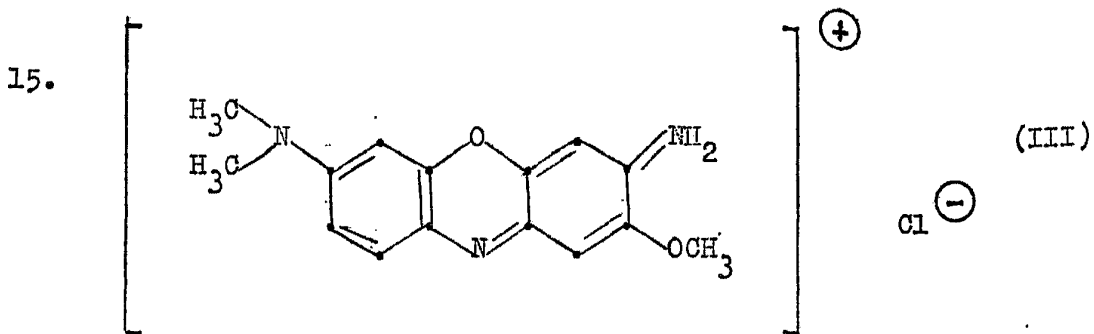


que tiene un peso de cationes de 226, un paracoro de 558 y un log P de 2,49;

del colorante rojo de la fórmula II



que tiene un peso de cationes de 244, un paracoro de 610 y un log P de 2,68; y del colorante azul de la fórmula III



20. que tiene un peso de cationes de 270, un paracoro de 577 y un log P de 1,97.

25. Con estos tres colorantes se dispone por vez primera de una tricromía equilibrada de colorantes catiónicos con muy buena capacidad de migración, la cual hace posible una tinción sencilla y segura en la que eventualmente puede renunciarse a la adición de retardadores.

Sin embargo, de preferencia se añade un

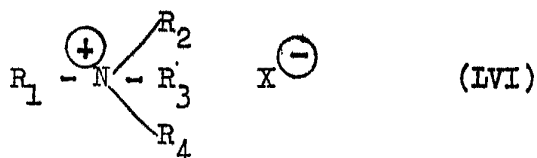
retardador catiónico migrante, en pequeñas cantidades, cuando han de lograrse matices claros. El retardador empleado debe tener, igual que los colorantes, buena capacidad de migración, pues de otro modo el retardador
 5. prendido desigualmente y bien fijado conduce a tinturas irreparables.

Son particularmente aptos los retardadores cuyo peso de cationes es inferior a 310, cuyo paracoro es inferior a 800 y cuyo log P es inferior a 7,0.

10. De éstos se utilizan con preferencia aquellos cuyo peso de cationes es inferior a 275 y cuyo paracoro se halla entre 650 y 750.

Retardadores de esta índole utilizables según el invento son, por ejemplo:

15. Los compuestos de amonio orgánicos, provistos de un radical alquílico superior, de la fórmula general LVI



20.

en la que

R_1 significa un grupo alquílico insustituído de 8 a 14, y preferentemente 8 a 12, átomos de carbono,

25. R_2 y R_3 , independientemente uno de otro, significan cada uno hidrógeno, un radical alquílico inferior (eventualmente substituído por grupos de hidroxilo, de alooxilo inferior o de ciano), un radical cicloalquílico o

una cadena de éter poliglicólico con 2 a 4 grupos de alquilenoxilo

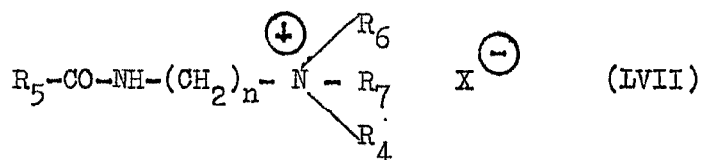
o bien

5. R_2 y R_3 , junto con el átomo de nitrógeno que los une, significan un anillo piperidínico o morfolínico,
- R_4 significa hidrógeno, un radical alquílico inferior (eventualmente substituído por grupos de hidroxilo o de alcoxilo inferior)
10. o un radical aralquílico

y

X^{\ominus} significa el anión de un ácido orgánico o inorgánico.

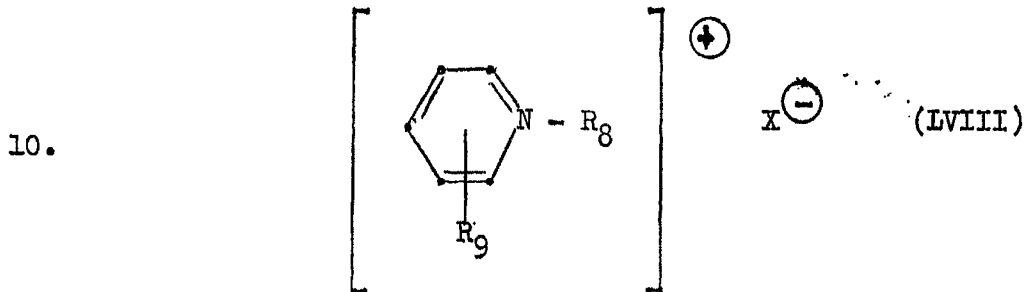
15. También pueden utilizarse compuestos de la fórmula general LVII



20. en la que
- R_4 significa hidrógeno, un radical alquílico inferior (eventualmente substituído por grupos de hidroxilo o de alcoxilo inferior) o un radical aralquílico,
25. R_5 significa un grupo alquílico insubstituído de 7 a 17 átomos de carbono,
- R_6 y R_7 significan cada uno un grupo alquílico inferior insubstituído,
- n significa 2 ó 3

y
X⁻ significa el anión de un ácido orgánico
o inorgánico.

Asímismo son aptos los compuestos de amonio
5. orgánicos, cationactivos y que presentan a lo menos un
radical alquílico superior, de la fórmula general LVIII



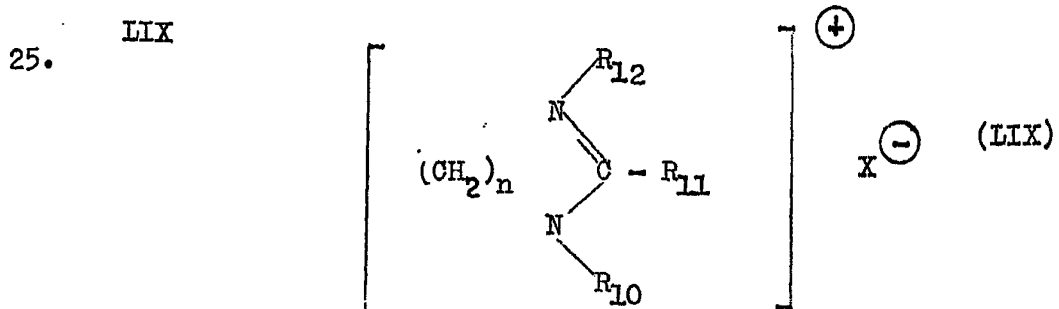
en la que

15. R₈ significa una cadena alquímica de 8 a 18, y
preferentemente 8 a 12, átomos de carbono,
no ulteriormente substituída y eventualmente
interrumpida por átomos de oxígeno,

R₉ significa hidrógeno, el grupo metílico o
20. el grupo etílico

y
X⁻ significa el anión de un ácido orgánico
o inorgánico,

o respectivamente los compuestos de la fórmula general



en la que de los símbolos

R_{10} , R_{11} y R_{12}

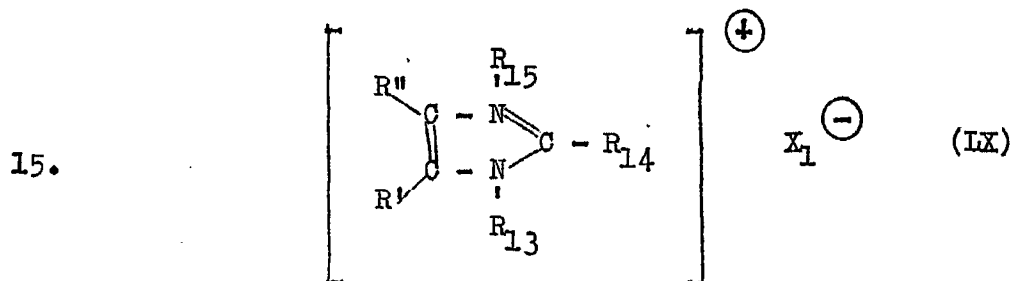
un símbolo R significa un grupo alquílico insustituído de 7 a 18 átomos de carbono

5. y los otros dos símbolos R significan hidrógeno o un radical alquílico inferior, eventualmente substituído por grupos de hidroxilo,

\underline{n} significa 2 ó 3

10. X^{\ominus} significa el anión de un ácido orgánico o inorgánico,

y los compuestos de la fórmula general LX



en la que

20. R_{13} significa un grupo alquílico insustituído de 8 a 18 átomos de carbono,

R_{14} significa hidrógeno, un grupo alquílico insustituído de 18 átomos de carbono a lo sumo o el radical fenílico insustituído,

25. R_{15} significa un grupo alquílico inferior, insustituído, o el radical bencílico,

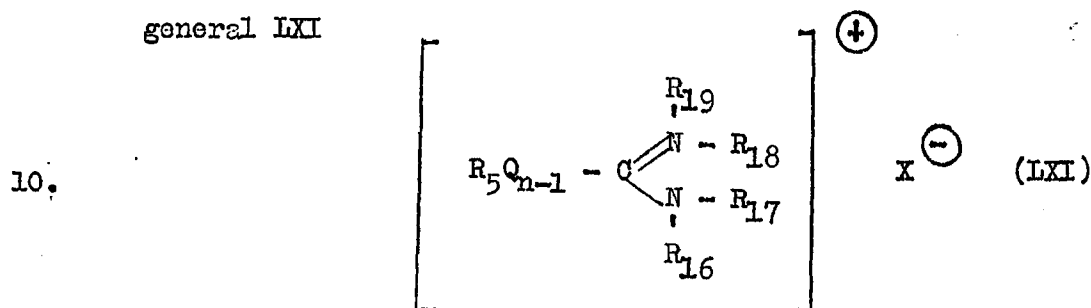
X_1^{\ominus} significa el anión del ácido clorhídrico o bromhídrico o del ácido metilsulfúrico

y

R' y R'' , independientemente uno de otro, significan

5. hidrógeno o un grupo alquílico insustituído de 12 átomos de carbono a lo sumo, mientras que junto con los átomos de carbono que los unen forman un anillo bencénico, eventualmente sustituido.

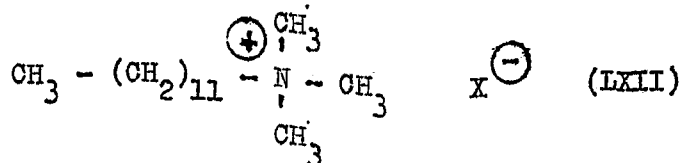
Son aptos también los compuestos de la fórmula general LXI



en la que

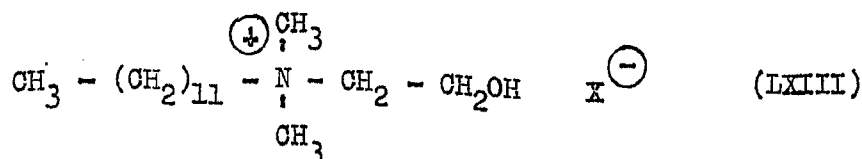
15. R_5 significa un grupo alquílico insustituído de 7 a 17 átomos de carbono,
 Q significa S, NR_{20} u O,
 R_{16} , R_{17} , R_{18} , R_{19} y R_{20} , independientemente uno de otro, significan cada uno hidrógeno, un radical alquílico inferior (eventualmente sustituido por grupos de hidroxilo o de alcoxilo inferior), un grupo cicloalquílico o un grupo aralquílico,
 X^{\ominus} significa el anión de un ácido orgánico o inorgánico
 20. y
 n significa 1 ó 2.

Son especialmente aptos los retardadores de la fórmula LXII



5.

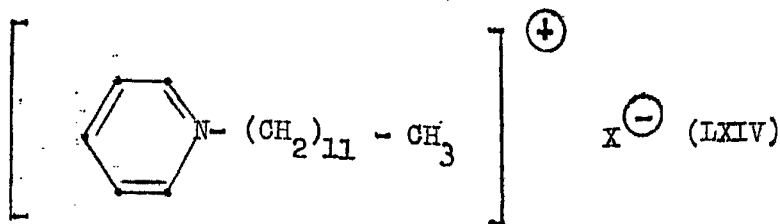
con un peso de cationes de 228, un paracoro de 665 y un log P de 6,68, los de la fórmula LXIII



10.

con un peso de cationes de 258, un paracoro de 744 y un log P de 5,65 y los de la fórmula LXIV

15.



20.

con un peso de cationes de 248, un paracoro de 693 y un log P de 6,32, donde X[⊖] significa el anión de un ácido orgánico o inorgánico.

La adición de un retardador produce el efecto de disminuir la rapidez de tinción de los colorantes catiónicos. El empleo de colorantes catiónicos migrantes y retardadores catiónicos migrantes permite ahorrar alrededor de 50 a 100 % de la cantidad de retardador respecto a los procedimiento que se usaban hasta ahora.

Las cantidades con que se incluyen en los baños tintóreos los colorantes y los retardadores utilizables según este invento pueden variar dentro de amplios límites según la intensidad de colorido que se desee; en términos generales han demostrado ser ventajosas las cantidades de colorante de 0,01 a 5% en peso, y preferentemente de 0,01 a 2% en peso, así como adiciones de retardador de 0,01 a 1% en peso, y preferentemente de 0,1 a 0,5% en peso, de uno o varios de los colorantes o retardadores citados, respecto al peso del material de poliacrilnitrilo.

El baño tintóreo debe contener además electrolitos, como sales sódicas (por ejemplo, cloruro sódico, sulfato sódico y nitrato sódico), sales amónicas (como cloruro de amonio y sulfato de amonio), sales potásicas (como cloruro potásico y sulfato potásico) y/o sales tetrametilamónicas (como, por ejemplo, el cloruro de tetrametilamonio)., Estos electrolitos se incluyen en cantidades de 1 a 10% en peso, y preferentemente de 5 a 10 % en peso, respecto al material que se ha de teñir.

Por otra parte, pueden estar presentes en el baño tintóreo otros suplementos usuales en tintorería, como, por ejemplo, ácido fórmico, ácido acético, ácido sulfúrico, compuestos necesarios para la estabilización de un índice determinado de pH, como, por ejemplo, acetato, citrato o fosfato sódico, potásico o amónico, etc.

El procedimiento de este invento, que presenta la gran ventaja de no estar ajustado a un tipo determinado de fibra de poliacrilonitrilo, sino que es aplicable a todos los tipos, se realiza preferentemente por el método de la extracción. En virtud de la excelente migración de los colorantes es perfectamente admisible, como ya se ha hecho resaltar, cierta desigualdad en la extracción de ellos, ocasionada, por ejemplo, por una fase de calentamiento fuertemente abreviada. Pero la desigualdad que así se produzca sólo ha de ser de tal magnitud que resulte equilibrable a la temperatura normal de tinción (98-100° C), así como en un período normal de ebullición (45 a 60 minutos).

Según el invento se procede introduciendo el género de poliacrilonitrilo para teñir, a temperatura de unos 80° C, en el baño tintóreo cargado con los suplementos necesarios, calentando éste en el curso de 15 a 30 minutos a temperatura de 98 a 100° C, manteniendo esta temperatura durante 45 a 60 minutos y enfriando luego. Pero también es posible calentar el baño tintóreo en el curso de 15 a 30 minutos a temperatura de 105° C (tinción a temperatura alta) y dejarlo a esta temperatura por 15 a 45 minutos o bien introducir el género a temperatura de ebullición y teñir durante 30 a 60 minutos a esta temperatura antes de que el baño se enfríe. Pero en términos generales son factibles todas las variantes imaginables respecto al procedimiento de tinción.

Como ya se ha dicho, el procedimiento de

este invento es aplicable a todos los tipos de fibras de poliacrilonitrilo, es decir, a fibras de poliacrilonitrilo de substantividad rápida, normal y lenta.

5. Fibras de poliacrilonitrilo de substantividad rápida son, por ejemplo, EUROACRIL[®], BESION[®], CASHMILON[®], EXLAN DK[®] y TORAYLON FH[®]. Fibras de poliacrilonitrilo de substantividad normal son, por ejemplo, COURTELLE[®], ACRILAN 16[®], LEACRYL 16[®], MAION[®], etc. Fibras de poliacrilonitrilo de substantividad lenta son, por ejemplo, CRYLOR 20[®], CRYLOR 50[®], ORLON 42[®], DRAION[®], etc.

Las fibras de poliacrilonitrilo se componen principalmente de un 85 % de porción acrílica y un 15 % de porción copolimérica.

15. La diferente rapidez de imbibición de los diversos tipos de fibras de poliacrilonitrilo está en correlación muy estrecha con el respectivo punto de transición a vidrio (PTV). Cuanto más bajo es el PTV, tanto más alta resulta la rapidez de imbibición de una fibra, y viceversa. La migración sigue las mismas reglas. Además, se incrementa considerablemente a medida que aumenta la temperatura. A una temperatura de tinción dada, los colorantes emigran a las fibras de substantividad rápida con rapidez unas cuatro veces mayor que a las fibras de substantividad lenta.

La forma de presentación de estos materiales de fibra de poliacrilonitrilo puede ser muy diversa; por ejemplo, entran en consideración: material suelto, peinado, cable, hilo en forma de madeja, bobinas cruza-

das, plegado de urdimbre, manguitos, bobinas de raqueta, cuerpos de husada, géneros de urdimbre y de malla, tapices y alfombras.

5. La relación del baño (relación de kg de género a litro de baño), depende de las circunstancias del equipo, del substrato y de la forma de presentación, así como de la densidad de empacamiento. Varía en amplia gama, pero la mayoría de las veces se halla entre 1:5 y 1:40.

10. El procedimiento de este invento permite por tanto la preparación de tinturas iguales de tonos individuales y en particular de tonos mixtos a las temperaturas usuales de tinción con empleo de colorantes catiónicos migrantes seleccionados. Constituye un método tintóreo sencillo que es independiente del tipo de fibra de poliacrilonitrilo que se haya de teñir y en el que son posibles tiempos de calentamiento más breves que con el empleo de colorantes catiónicos no migrantes, pese a lo cual se obtienen teñiduras completamente iguales. Para ello no se necesita ningún retardador catiónico que en el comportamiento de prensión y migración esté acomodado a los colorantes que se han de utilizar según el invento, o sólo hacen falta pequeñas cantidades de él. El procedimiento permite la reparación sencilla de las teñiduras que a pesar de todo hayan resultado desiguales y posibilita especialmente la rematización a temperatura de ebullición. Está particularmente adaptado para lograr matices claros y clarísimos y en tal caso la aparición de desigualdades

15.

20.

25.

iniciales excesivas se evita mediante la adición de pequeñas cantidades de un retardador catiónico migrante apropiado.

5. Las teñiduras obtenidas son excelentes por las buenas propiedades de solidez, como en particular la solidez a la luz y las propiedades de solidez a la humedad, como solidez al lavado, al agua, al sudor y al decatizado.

10. Las secciones de fibras teñidas con colorantes catiónicos migrantes por el procedimiento de este invento muestran perfecta penetración del tinte, circunstancia que depone por el resultado absolutamente igual de la teñidura.

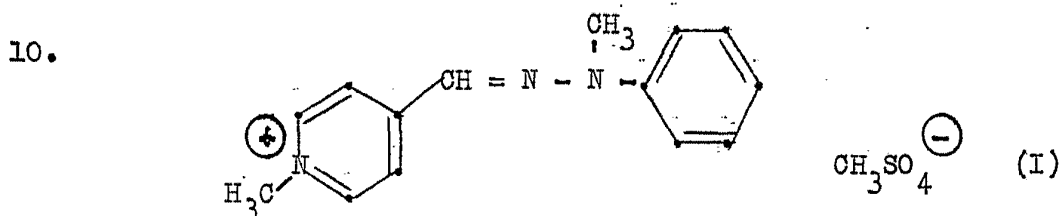
15. Los ejemplos que siguen ilustran el invento, sin limitarlo a ellos. Las temperaturas están expresadas en grados centígrados y los porcentajes significan porcentajes porcentuales referidos al peso del material de fibra. Para los colorantes y retardadores, K significa peso de cationes, Pa significa paracoro y log P significa lipofilidad relativa. Las cantidades de colorante indicadas se refieren a género no cortado, mientras las cantidades de retardador se refieren al género corriente en el comercio, o sea cortado.

Ejemplo 1

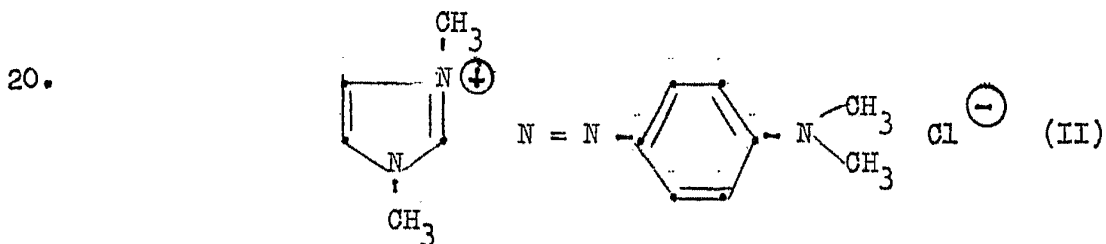
25. En un aparato de teñir redondo Scholl se introducen a 80° y con una relación de baño de 1:35 aproximadamente 25 kg de hilo de poliacrilonitrilo de procedencia desconocida (género en madeja) en un baño tintóreo acuoso (alrededor de 875 litros) con 0,3 %

de una solución acuosa de cloruro de dodecil-trimetil-
amonio, 2 % de ácido acético al 80 %, 1 % de acetato
sódico cristalizado, 10 % de sal de Glauber calcinada
y una mezcla de colorantes a base de

5. 0,013 % del colorante amarillo de la fórmula I (K
226, Pa 558, Log P 2,49)

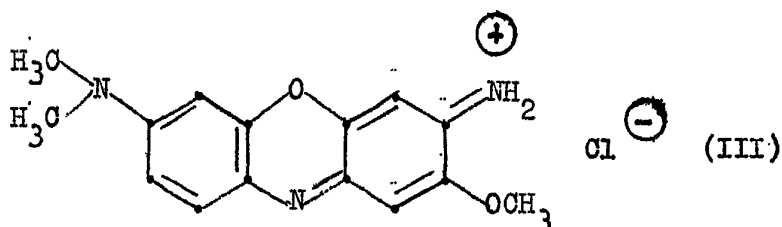


15. 0,028 % del colorante rojo de la fórmula II (K 244,
Pa 610, log P 2,68)



25. y 0,0025 % del colorante azul de la fórmula III (K 270,
Pa 577, log P 1,97)
-

5.



10.

y se encoge el género a dicha temperatura durante 5 minutos. Luego se calienta durante unos 25 minutos a temperatura de 98 a 99° y se tinte durante 60 minutos a esta temperatura.

A continuación se deja enfriar, se centrifuga y se seca. Se obtiene un hilo de poliacrilonitrilo teñido en tono mixto beige claro (tricoloría) completamente igual.

15.

Si en lugar de la mezcla anterior de colorantes se emplea una mezcla de colorantes catiónicos no migrantes, para una tinción así en beige claro debe prolongarse la fase de calentamiento del baño tintóreo en el doble por lo menos y aumentarse la adición de retardador de 0,3 % a 2 ó 3 %, o sea en unas 7 a 10 veces, si se quiere obtener una teñidura tan igual.

20.

Si en lugar del colorante amarillo de la fórmula I se emplean los colorantes amarillos reseñados en la Tabla A que sigue y se procede en lo demás de la misma manera, se obtienen tonos mixtos de igualdad semejante.

25.

Tabla A

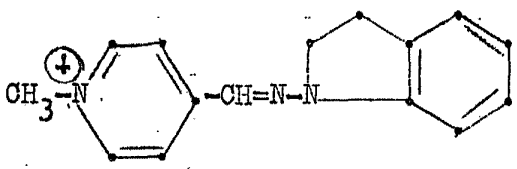
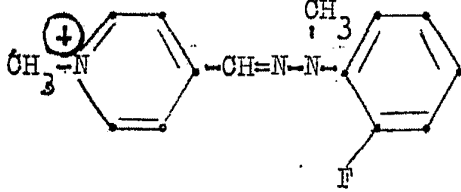
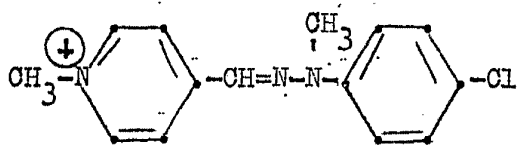
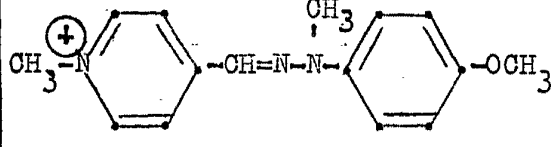
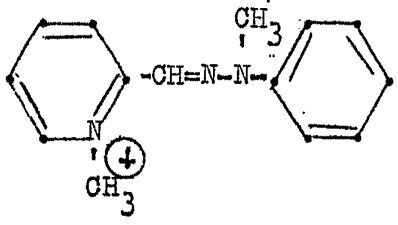
Nº	Colorantes amarillos	K	Log P	Pa
IV		CH_3SO_4^-	237	568
V		Cl^-	244	568
VI		Cl^-	261	581
VII		CH_3SO_4^-	256	618
VIII		CH_3SO_4^-	226	558

Tabla A (Continuación)

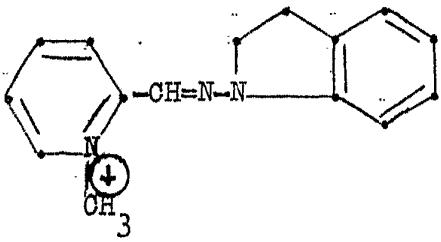
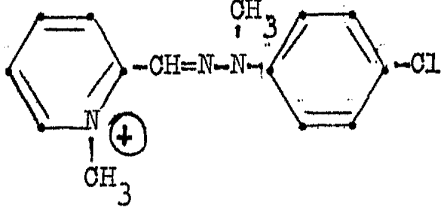
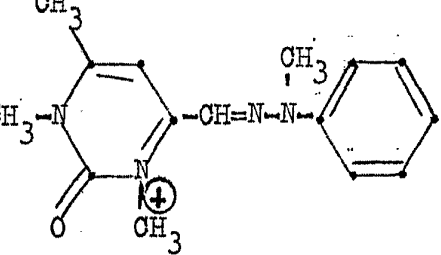
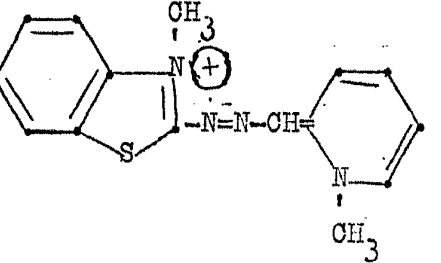
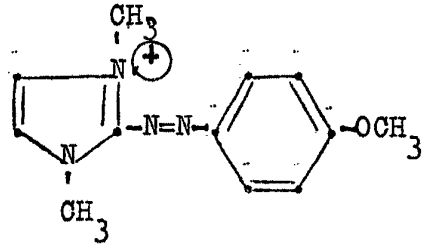
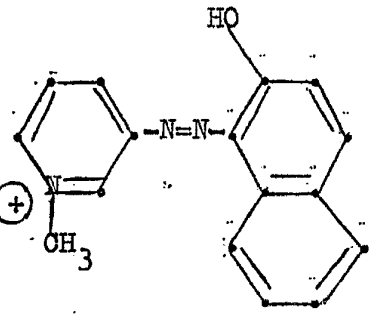
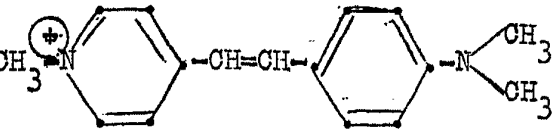
Nº	Colorantes amarillos	K	Log P	Pa
IX		CH_3SO_4^-	237	568
X		Cl^-	261	581
XI		ZnCl_3^-	271	683
XII		CH_3SO_4^-	283	682

Tabla A (Continuación)

Nº	Colorantes amarillos	K	Log P	Pa
XIII		ZnCl_3^-	231	1,63
XIV		CH_3SO_4^-	264	3,25
XV		ZnCl_3^-	239	3,28

Si en los ejemplos se emplean, en lugar del colorante rojo de la fórmula II, los colorantes catiónicos rojos reseñados en la Tabla B que sigue, en combinación con el colorante amarillo de la fórmula I o 5. respectivamente con los colorantes amarillos de la Tabla A y el colorante azul de la fórmula III, proce-

diendo en lo demás de la misma manera, se obtienen tonos mixtos análogamente buenos.

Tabla B

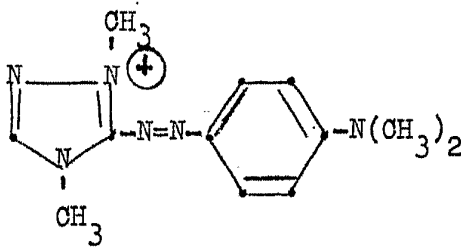
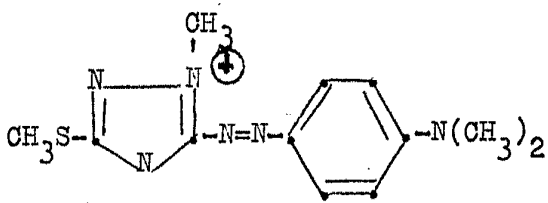
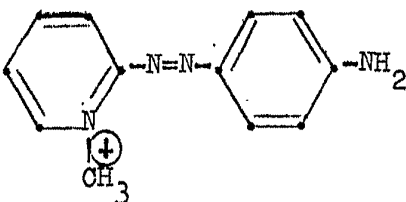
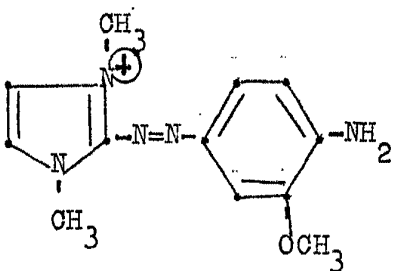
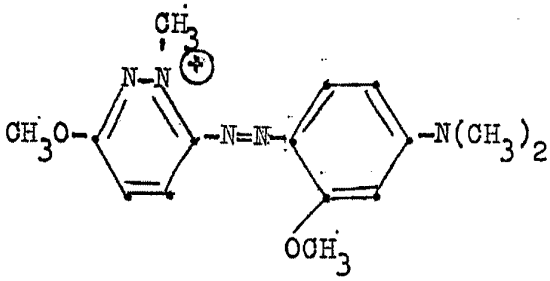
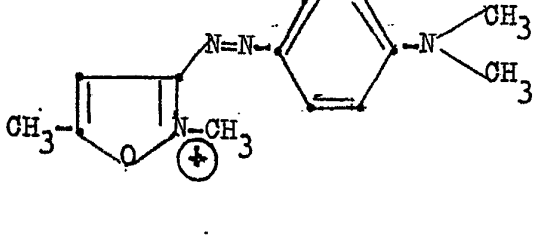
Nº	Colorantes rojos	K	log P	Pa
XVI		245	1,57	620
XVII		291	2,18	727
XVIII		233	1,28	529
XIX		246	0,16	594

Tabla B (Continuación)

Nº	Colorantes rojos	K	log P	Pa
XX		ZnCl ₃ ⁻	302	0,80
XXa		CH ₃ SO ₄ ⁻	245	2,70

Si en lugar del colorante azul de la fórmula III se emplean los colorantes catiónicos azules reseñados en la Tabla C que sigue en combinación con el colorante amarillo de la fórmula I, o respectivamente los colorantes amarillo de la Tabla A, y el colorante rojo de la fórmula II o respectivamente los colorantes rojos de la Tabla B, procediendo en lo demás de la misma manera que en el Ejemplo 1, se obtienen tonos mixtos de igualdad semejante.

Tabla C

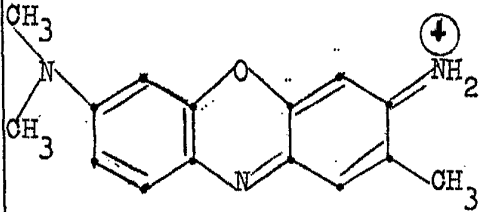
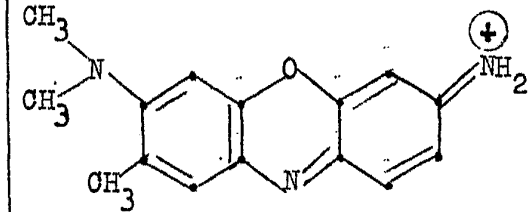
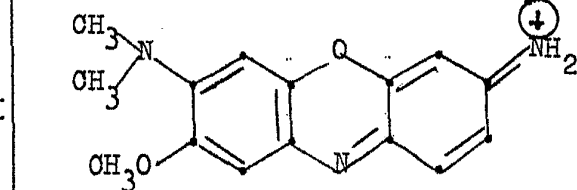
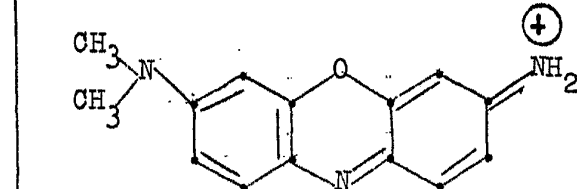
Nº	Colorantes azules	K	log P	Pa
XXI		ZnCl_3^- 254	1,87	577
XXII		ZnCl_3^- 254	1,87	577
XXIII		ZnCl_3^- 270	1,37	580
XXIV		ZnCl_3^- 240	1,37	522

Tabla C (Continuación)

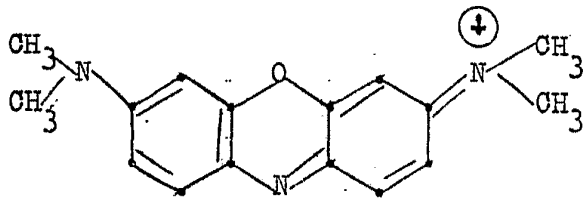
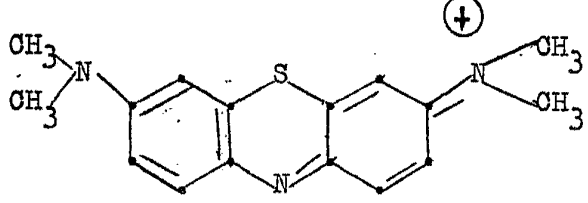
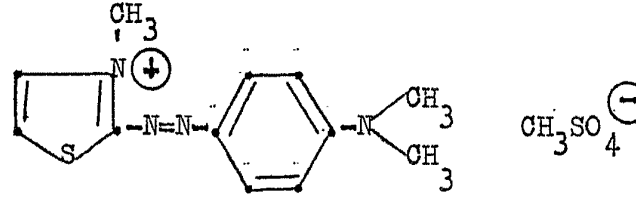
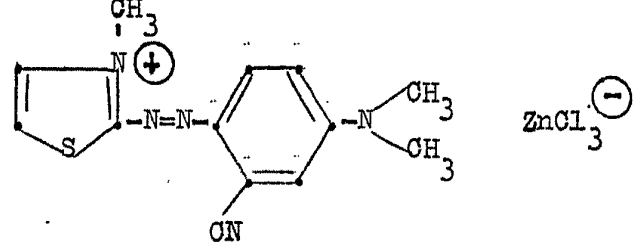
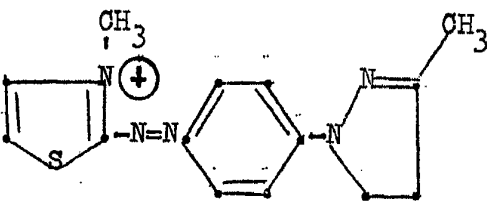
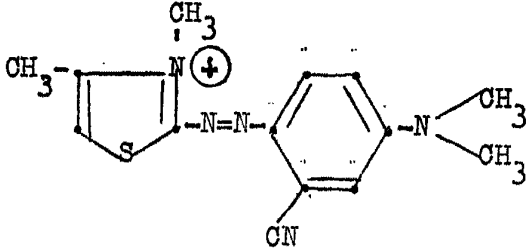
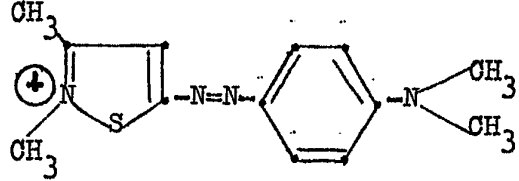
Nº	Colorantes azules	K	Log P	Pa
XXV		268	2,78	596
XXVI		284	3,08	638
XXVII		247	2,27	565
XXVIII		272	1,70	622

Tabla C (Continuación)

Nº	Colorantes azules	K	log P	Pa
XXXIX		CH_3SO_4^-	286	1,29 647
XXX		ZnCl_3^-	286	2,20 687
XXXI		CH_3SO_4^-	261	1,87 620

Si en lugar de los colorantes amarillo o rojo se emplean colorantes catiónicos de color anaranjado o respectivamente escarlata como los reseñados en la Tabla D que sigue, procediendo en lo demás de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo 1 se obtienen, por la combinación con los colorantes reseñados antes, tonos mixtos asimismo muy iguales.

Tabla D

Nº	Colorantes anaranjados	K	log P	Pa	
XXXII		ZnCl ₃ ⁻	216	0,16	535
XXXIII		ZnCl ₃ ⁻	244	1,16	645
XXXIV		ZnCl ₃ ⁻	213	1,28	529
XXXV		ZnCl ₃ ⁻	275	0,66	741

Tabla D (Continuación)

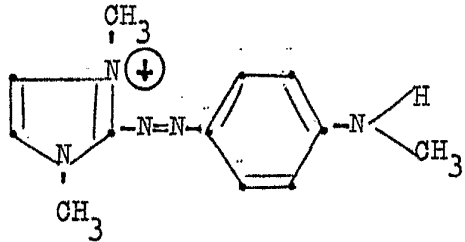
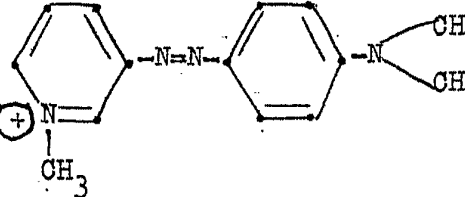
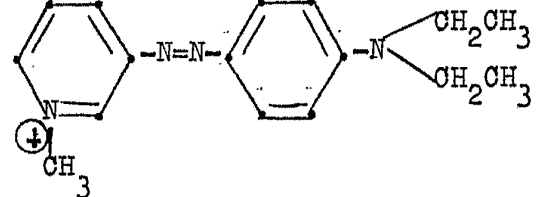
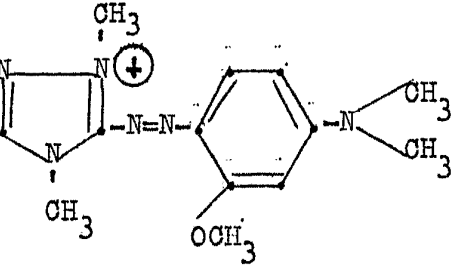
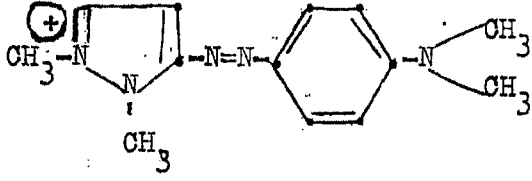
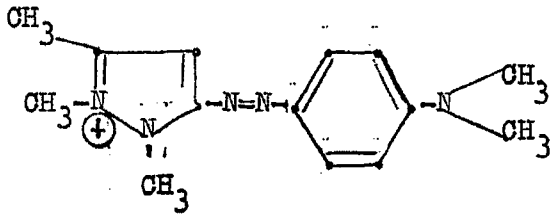
Nº	Colorantes rojoescarlatas	K	log P	Pa Y
XXXVI		ZnCl_3^-	230	0,92 574
XXXVII		ZnCl_3^-	241	2,69 605
XXXVIII		ZnCl_3^-	269	3,42 685
XXXIX		CH_3SO_4^-	275	1,30 679

Tabla D (Continuación)

Nº	Colorantes rojosescarlata	K	log P	Pa
XL		244	1,57	610
XLI		258	2,07	665

Si en lugar de los colorantes de color azul o rojo se emplean colorantes catiónicos de color violado como los reseñados en la Tabla E que sigue, procediendo en lo demás de la misma manera se obtienen, por la combinación con los colorantes que se han reseñado antes, tonos mixtos asimismo muy iguales.

Tabla E

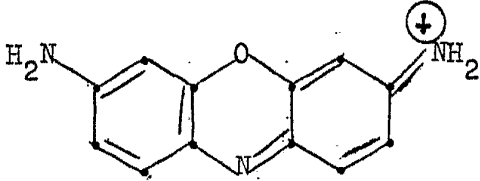
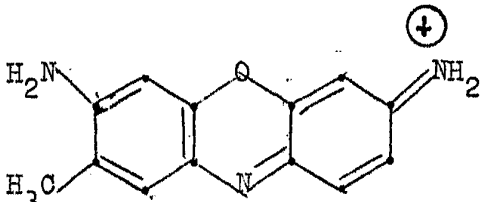
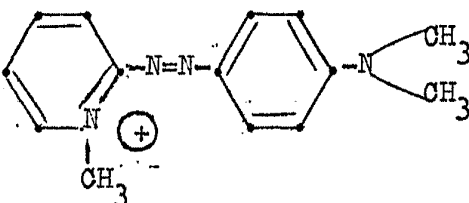
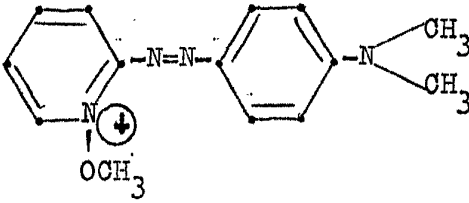
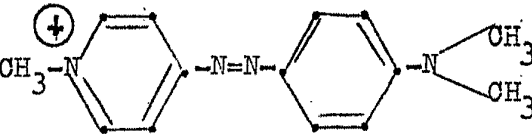
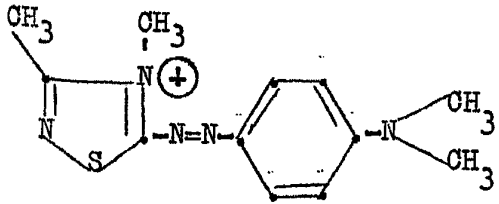
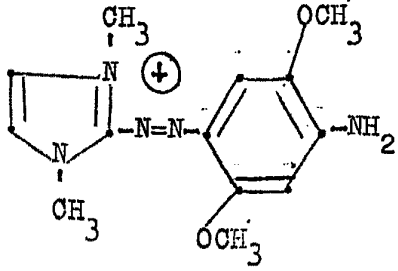
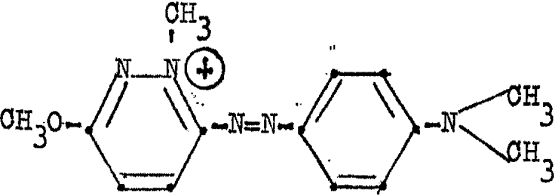
Nº	Colorantes violados	K	log P	Pa	
XLII		ZnCl ₃ ⁻	212	-0,04	446
XLIII		ZnCl ₃ ⁻	226	0,46	501
XLIV		Cl ⁻	241	2,69	605
XLV		ZnCl ₃ ⁻	257	3,42	609
XLVI		Cl ⁻	241	2,69	605

Tabla E (Continuación)

Nº	Colorantes violados	K	log P	Pa	
XLVII		$ZnCl_3^-$	219	0,59	490
XLVIII		$CH_3SO_4^-$	282	2,71	603
IL		$ZnCl_3^-$	286	1,79	677
L		$ZnCl_3^-$	248	2,10	565
LI		$ZnCl_3^-$	248	1,37	575

Tabla E (Continuación)

Nº	Colorantes violados	K	log P	Pa
LIII		262	1,60	630
LIIII		276	0,16	653
LIV		272	0,80	670

Ejemplo 2

En un teñidor redondo Scholl que contiene un baño tintóreo acuoso (alrededor de 4200 litros) con 0,5 % de una solución acuosa de cloruro de dodeciltrimetilamonio, 2 % de ácido acético al 80 %, 1 % de acetato sódico cristalizado, 10 % de sal de Glauber calcinada y una mezcla de colorantes constituida por 0,015 % del colorante de la fórmula I, 0,04 % del colorante

de la fórmula II y 0,01 % del colorante de la fórmula III según el Ejemplo 1, se introducen a 80° y con una relación de baño de 1:35 aproximadamente 121 kg de

5. hilo Dralon de gran henchimiento (cloruro de poliacrilonitrilo de substantividad lenta) en forma de género en madeja y se encoque el género a dicha temperatura durante 5 minutos. A continuación se sube hasta 98-99° en el curso de unos 25 minutos y se tife durante 60 minutos a esta temperatura. Luego se deja enfriar, se
10. centrifuga y se seca.

Se obtiene un hilo de Dralon teñido de gris claro con completa igualdad.

Ejemplo 3

15. En un teñidor redondo Scholl que contiene un baño tintórico acuoso (alrededor de 875 litros) con 2 % de ácido acético al 80 %, 1 % de acetato sódico cristalizado, 10 % de sal de Glauber calcinada y una mezcla de colorantes constituida por 0,5 % del colorante de la fórmula I y 0,23 % del colorante de la
20. fórmula III según el ejemplo 1, se introducen, a 80° y con una relación de baño de 1:35 aproximadamente, 25 kg de hilo de poliacrilonitrilo de procedencia desconocida (género en madeja) y se encoque el género a dicha temperatura durante 5 minutos. A continuación
25. se calienta hasta 98-99° durante unos 25 minutos y se tife a esta temperatura durante 60 minutos. Luego se deja enfriar, se centrifuga y se seca.

Se obtiene un hilo de poliacrilonitrilo teñido de un verde mediano de completa igualdad.

Ejemplo 4

- En un teñidor redondo Scholl que contiene un baño tintóreo acuoso (alrededor de 8500 litros) con 2 % de ácido acético al 80 %, 1 % de acetato sódico cristalizado, 10 % de sal de Glauber calcinada y una mezcla de colorantes constituida por 0,08 % del colorante de la fórmula I, 0,9 % del colorante de la fórmula II y 1,0 % del colorante de la fórmula III según el Ejemplo 1, se introducen, a 80° y con una relación de baño de 1:35 aproximadamente, 243 kg de hilo Dralon de gran henchimiento 40/1 (cloruro de poliacrilonitrilo de substantividad lenta) en forma de género en madeja y se le encoge a dicha temperatura durante 5 minutos. A continuación se calienta en unos 25 minutos hasta 98-99° y se tinte a esta temperatura durante 60 minutos. Luego se deja enfriar, se centrifuga y se seca.

Se obtiene un hilo de Dralon teñido de azul marino con completa igualdad.

Ejemplo 5

- En un teñidor Ochsner que contiene un baño tintóreo acuoso (alrededor de 4000 litros) con 2 % de ácido acético al 80 %, 1 % de acetato sódico cristalizado, 10 % de sal de Glauber calcinada y una mezcla de colorantes constituida por 1,1 % del colorante de la fórmula I, 0,07 % del colorante de la fórmula II y 0,36 % del colorante de la fórmula III según el Ejemplo 1, se introducen 100 kg de hilo Beslon de gran henchimiento 40/2 (cloruro de poliacrilonitrilo de substantividad rápida) en forma de género en madeja, con una relación

de baño de 1:40 y a 78°. Se aumenta la temperatura en el curso de 30 minutos hasta 98-99° y se tiñe a esta temperatura durante 60 minutos. Luego se deja enfriar, se centrifuga y se seca.

5. Se obtiene un hilo de Beslon teñido de verde con completa igualdad.

Si se emplean colorantes no migrantes, se necesita un tiempo de calentamiento aproximadamente dos a tres veces más largo y añadir de 0,5 a 1 % de

10. un retardador cationactivo, para obtener una teñidura igualada.

Ejemplo 6

- En un teñidor (Vald. Hendriksen GRU 15 HT) que contiene un baño tintóreo acuoso (alrededor de 410
15. litros) con 0,25 % de una solución acuosa de cloruro de dodeciloxtetildimetilamonio, 2 % de ácido acético al 60 %, 1 % de acetato sódico cristalizado, 10 % de sal de Glauber calcinada y una mezcla de colorantes constituida por 0,05 % del colorante de la fórmula I,
20. 0,15 % del colorante de la fórmula II y 0,03 % del colorante de la fórmula III según el Ejemplo 1, se introducen 24 kg de hilo de gran henchimiento Orlon TD 44/2 (cloruro de poliacrilonitrilo de substantividad lenta; ovillo blando de 900 g), a 80° y con una relación
25. de líquido de 1:17. A continuación se calienta el baño en 20 minutos hasta 98-99° y se tiñe durante 60 minutos a temperatura de ebullición. Luego se deja enfriar, se centrifuga y se seca.

Se obtiene un hilo teñido de gris claro con

igualdad.

5. 6 kg del hilo teñido de gris claro se matizaron más tarde de la manera siguiente: Se trataron primeramente durante 15 minutos y a 100° en un baño acuoso que contenía 2 % de ácido acético al 60 %, 1 % de acetato sódico cristalizado y 10% de sal de Glauber calcinada. A continuación se añadió el suplemento acuoso de matización, que contenía 0,5 % de una solución acuosa de cloruro de dodeciltrimetilamonio y 0,015 % del colorante de la fórmula III, al baño tintóreo, por medio del depósito para suplementos y en 1 a 2 minutos, y se tiñó a 100° durante 30 minutos.

Se obtuvo un hilo matizado cuya igualdad era excelente.

15.

Ejemplo 7

En un teñidor (Vald. Hendriksen GRU 15 HT) que contiene un baño tintóreo acuoso (alrededor de 420 litros) con 0,25 % de una solución de cloruro de dodeciltrimetilamonio, 2 % de ácido acético al 60 %, 1 % de acetato sódico cristalizado, 10 % de sal de Glauber calcinada y una mezcla de colorantes constituida por 0,05 % del colorante de la fórmula I, 0,15 % del colorante de la fórmula II y 0,03 % del colorante de la fórmula III según el Ejemplo 1 se introducen 12 kg de hilo de gran hencimiento Orlon TD 44/2 (cloruro de poliacrilonitrilo de substantividad lenta) en forma de género en madeja, a 80° y con una relación de baño de 1:35. A continuación se calienta el baño en 20 minutos hasta 98-99° y se tinte durante 60 minutos a temperatura

25.

de ebullición. Luego se deja enfriar, se centrifuga y se seca.

Se obtiene un hilo teñido de gris claro con perfecta igualdad.

5.

Ejemplo 8

- En un teñidor (Vald. Hendriksen GRU 15 HT) que contiene un baño tintóreo acuoso (alrededor de 420 litros), con 0,2 % de una solución de cloruro de dodeciloietildimetilamonio, 2 % de ácido acético al 60 %, 1 % de acetato sódico cristalizado, 10 % de sal de Glauber calcinada y una mezcla de colorantes constituida por 0,05 % del colorante de la fórmula I, 0,15 % del colorante de la fórmula II y 0,03 % del colorante de la fórmula III según el Ejemplo 1 se introducen 12 kg de hilo de gran henchimiento Cashmilon (cloruro de poliacrilonitrilo de substantividad rápida) en forma de género en madeja, a 80° y con una relación de baño de 1:35 aproximadamente. A continuación se calienta en 20 minutos hasta 98-99° y se tñe durante 60 minutos a temperatura de ebullición. Luego se deja enfriar, se centrifuga y se seca.

15.

20.

Se obtiene un hilo teñido de gris claro con perfecta igualdad.

Ejemplo 9

25.

En un teñidor AHIBA de Laboratorio con vasos para teñir hechos de acero inoxidable y que contiene un baño tintóreo acuoso con 2 % de ácido acético al 80 %, 5 % de sal de Glauber calcinada, 0,245 % del colorante de la fórmula I y 0,11 % del colorante de

la fórmula II se introducen a unos 95° 4 g de tejido de fibra cortada Vonnell 17 (cloruro de poliacrilonitrilo de substantividad rápida). A continuación se calienta hasta ebullición en 5 minutos y se tinte durante 60 minutos a 98-100° (relación del baño, 1:40). Luego se deja enfriar y se enjuaga.

5.

Se obtiene así un tejido teñido de anaranjado con igualdad absoluta.

Se trata este tejido teñido, junto con la misma cantidad de un tejido igual no teñido, en un baño fresco que contiene 2 % de ácido acético al 80 % y 10 % de sal de Glauber calcinada, durante 60 minutos y a temperatura de ebullición. Se consigue así un buen equilibrio entre el tejido teñido y el no teñido, el cual no se obtiene con empleo de colorantes catiónicos no migrantes.

10.

15.

Ejemplo 10

En un teñidor de laboratorio AHIBA que contiene un baño tintóreo acuoso con 2 % de ácido acético al 80 %, 10 % de sal de Glauber calcinada y 0,25 % del colorante de la fórmula I según el Ejemplo 1, se introducen a unos 80° 4 g de tejido de fibra cortada Acrilan 16 (cloruro de poliacrilonitrilo de substantividad normal). A continuación se calienta el baño tintóreo hasta temperatura de 98 a 100° en 30 minutos y se tinte a esta temperatura durante 60 minutos (relación de baño, alrededor de 1:40). Se deja enfriar el baño tintóreo y luego se enjuaga el tejido, teñido irreprochablemente de amarillo uniforme.

20.

25.

Si se procede de manera análoga, pero añadiendo al baño, en lugar del 0,25 % del colorante de la fórmula I, 0,33 % del colorante de la fórmula II o respectivamente 0,25 % del colorante de la fórmula III según el ejemplo 1, se obtiene tejido teñido de rojo uniforme o respectivamente azul uniforme.

Los tres tejidos, el teñido de amarillo, el de rojo y el de azul, que examinados en la sección de la fibra bajo el microscopio presentan excelente penetración del tinte, se igualizan juntos en un baño de tratamiento que contiene 2 % de ácido acético al 80 % y 10 % de sal de Glauber calcinada, durante 60 minutos, a 105° y con la relación de baño de 1:40 aproximadamente. Después de esto, las tres teñiduras uniformes del principio muestran un tono mixto pardo homogéneo.

Si se procede de manera análoga pero empleando colorantes no migrantes, únicamente se produce una compensación muy pequeña.

Ejemplo 11

En un teñidor de bobinas cruzadas (Vald. Hendriksen GRU 35 HT) que contiene un baño tintóreo acuoso (alrededor de 1000 litros) con 0,5 % de una solución acuosa de cloruro de dodeciltrimetilamonio, 2 % de ácido acético al 80 %, 1 % de acetato sódico cristalizado, 1- % de sal de Glauber calcinada y una mezcla de colorantes constituida por 0,035 % del colorante de la fórmula I, 0,057 % del colorante de la fórmula II y 0,063 % del colorante de la fórmula III según el Ejemplo 1 se introducen 51 kg de hilo regular

- de Leaeril 16 26/2 (cloruro de poliacrilonitrilo de substantividad normal), en bobinas cruzadas, a 80° y con una relación de baño de 1:20. Se cierra el aparato, se calienta el baño tintóreo en 30 minutos hasta 105° y a continuación se tinte a esta temperatura durante 30 minutos. Luego se deja enfriar, se centrifuga y se seca.

Se obtiene una teñidura de color beige claro perfectamente igual.

10.

Ejemplo 12

- En un teñidor AHIBA de laboratorio con vasos para teñir hechos de acero inoxidable y que contiene un baño tintóreo acuoso con 2 % de ácido acético al 80 %, 10 % de sal de Glauber calcinada, 0,15 % del colorante amarillo de la fórmula VIII y 0,35 % del colorante rojo de la fórmula II se introducen a unos 80° 4 g de tejido de fibra cortada Crylor 50 (fibra de cloruro de poliacrilonitrilo de substantividad lenta). A continuación se calienta el baño tintóreo en 30 minutos hasta ebullición y se tinte durante 60 minutos a temperatura de 98 a 100° (relación del baño, 1:40). Se deja enfriar y se enjuaga.

Se obtiene así un tejido teñido de escarlata con perfecta igualdad.

25.

Ejemplo 13

- En un teñidor AHIBA de laboratorio con vasos para teñir hechos de acero inoxidable y que contiene un baño acuoso con 0,25 % de una solución acuosa de cloruro de dodeciloxtetildimetilamonio, 2 % de ácido

- acético al 80 %, 10 % de sal común, 0,17 % del colorante amarillo de la fórmula X y 0,08 % del colorante azul de la fórmula III se introducen a unos 80 ° 4 g de hilo de alto henchimiento Acrilan 16 (fibra de cloruro de poliacrilonitrilo de substantividad normal). A continuación se calienta el baño tintóreo en 20 minutos hasta ebullición y se tiñe durante 60 minutos a temperatura de 98 a 100° (relación del baño, 1:40). Se deja enfriar el baño tintóreo, se enjuaga y se obtiene así un hilo teñido con igualdad de verde claro.

Ejemplo 14

- En un teñidor de laboratorio AHIBA con vasos de teñir hechos de acero inoxidable y que contiene un baño tintóreo acuoso con 2 % de ácido acético al 80 %, 1 % de acetato sódico cristalizado, 10 % de sal de Glauber calcinada, 0,35 % del colorante rojo de la fórmula XVI y 0,15 % del colorante azul de la fórmula III, se introducen a unos 80° 4 g de tejido de fibra cortada Euroacryl (fibra de cloruro de poliacrilonitrilo de substantividad rápida). A continuación se calienta el baño tintóreo en 30 minutos hasta ebullición y se tiñe durante 60 minutos a temperatura de 98 a 100° (relación del baño, 1:40). Se deja enfriar, se enjuaga y se obtiene así un tejido teñido de un violado rojizo con absoluta igualdad.

Ejemplo 15

En un teñidor AHIBA de laboratorio con vasos de teñir hechos de acero inoxidable y que contiene un baño acuoso con 0,3 % de una solución acuosa de cloruro

- de dodeciltrimetilamonio, 2 % de ácido acético al 80 %, 5 % de sal de Glauber calcinada y la mezcla de colorantes constituida por 0,01 % del colorante anaranjado de la fórmula XXXII, 0,03 % del colorante rojoescarlata de la fórmula XIX y 0,0025 % del colorante azul de la fórmula XXIX se introducen a unos 80° 4 g de hilo regular 26/2 de Ieacril 16 (cloruro de poliacrilonitrilo de substantividad normal). A continuación se calienta en 30 minutos el baño tintóreo hasta ebullición y se tiñe durante 60 minutos a temperatura de 98 a 100° (relación del baño, 1:40). Se deja enfriar, se enjuaga y se obtiene así un tejido de color pardo claro teñido con igualdad.

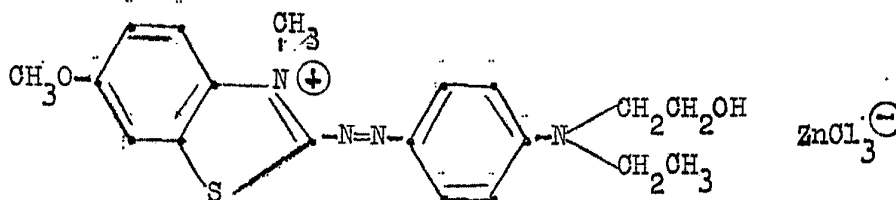
Ejemplo 16

15. En un teñidor AHIBA de laboratorio con vasos para teñir hechos de acero inoxidable y que contiene un baño tintóreo acuoso con 0,45 % de una solución acuosa de cloruro de dodeciloxietildimetilamonio, 2 % de ácido acético al 80 %, 1 % de acetato sódico cristalizado, 10 % de sal de Glauber calcinada y 0,025 % del colorante azul de la fórmula III se introducen a unos 80° 4 g de tejido de fibra cortada Orlon 42 (material de cloruro de poliacrilonitrilo de substantividad lenta). A continuación se calienta el baño tintóreo en 30 minutos hasta ebullición y se tiñe durante 60 minutos a temperatura de 98 a 100° (relación del baño, 1:40). Se deja enfriar y se enjuaga, con lo que se obtiene un tejido azul verdoso teñido con igualdad.

El mismo material, teñido en las mismas condiciones tintóreas con 0,025 % del colorante azul no mi-

grante de la fórmula

5.



10.

da una teñidura azul clara que en punto a igualdad no satisface en absoluto a las exigencias de la práctica. Para una teñidura irreprochable con el colorante citado últimamente sería necesaria una cantidad 5 a 10 veces mayor de retardador en idénticas condiciones de tinción.

Ejemplo 17

15.

En un teñidor HT de laboratorio que contiene un baño tintóreo acuoso con 2 % de ácido acético, 10 % de sulfato de amonio, 0,45 % del colorante violado de la fórmula XLIV y 0,05 % del colorante azul de la fórmula XXXI se introducen a unos 80° 4 g de tejido de hebra de Courtelle (fibra de cloruro de poliacrilonitrilo de substantividad normal). Se cierra el aparato y a continuación se calienta el baño tintóreo hasta 105° en 30 minutos y se tiñe durante 45 minutos a esta temperatura (relación del baño, 1:30). Se deja enfriar y se enjuaga, con lo que se obtiene un tejido teñido

20.

25.

Ejemplo 18

En un teñidor AHIBA de laboratorio con vasos de teñir hechos de acero inoxidable y que contiene un baño tintóreo acuoso con 2 % de ácido acético al 80 %,

- 1 % de acetato sódico cristalizado, 10 % de sal de Glauber calcinada y la mezcla de colorantes constituida por 0,35 % del colorante amarillo de oro de la fórmula XII, 0,12 % del colorante rojo de la fórmula XVIII y 0,05 % del colorante azul de la fórmula III se introducen a unos 80° 4 g de hilo de alto henohimiento Exlan DK (fibra de cloruro de poliacrilonitrilo de substantividad rápida). A continuación se calienta el baño tintóreo hasta ebullición en el curso de 30 minutos y se tiñe durante 45 minutos a temperatura de 98 a 100° (relación del baño 1:40). Se deja enfriar y se enjuaga, con lo que se obtiene un hilo pardo claro teñido con absoluta igualdad.

Ejemplo 19

15. En un teñidor AHIBA de laboratorio con vasos de teñir hechos de acero inoxidable y que contiene un baño tintóreo acuoso con 2 % de ácido acético al 80 %, 10 % de sal de Glauber calcinada y una mezcla de colorantes constituida por 0,475 % del colorante amarillo de la fórmula I y 0,025 % del colorante rojoescarlata de la fórmula XL se introducen a unos 80° 4 g de hilo de alto henohimiento Acrilan 16 (fibra de cloruro de poliacrilonitrilo de substantividad normal). A continuación se calienta el baño tintóreo en 30 minutos hasta ebullición y se tiñe durante 60 minutos a temperatura de 98 a 100° (relación del baño, 1:40). Se deja enfriar y se enjuaga, con lo que se obtiene un hilo de color amarillo de oro, teñido con absoluta igualdad.

Ejemplo 20

- En un teñidor AHLBA de laboratorio con vasos de teñir hechos de acero inoxidable y que contiene un baño tintóreo acuoso con 0,45 % de una solución acuosa de cloruro de dodecilmiridinio, 2 % de ácido acético al 80 %, 1 % de acetato sódico cristalizado, 10 % de sal de Glauber calcinada y la mezcla de colorantes constituida por 0,035 % del colorante de la fórmula I, 0,057 % del colorante de la fórmula II y 0,063 % del colorante de la fórmula III según el Ejemplo 1 se introducen a 80° y con una relación de baño de 1:40 g de tejido de hebra Orlon 42 (material de cloruro de poliacrilonitrilo de substantividad lenta). A continuación se calienta el baño tintóreo hasta ebullición en el curso de 30 minutos y se tiñe a temperatura de 98 a 100° durante 60 minutos. Luego se deja enfriar y se enjuaga.

Se obtiene un tejido teñido de beige claro con igualdad completa.

= . =

20.

REIVINDICACIONES

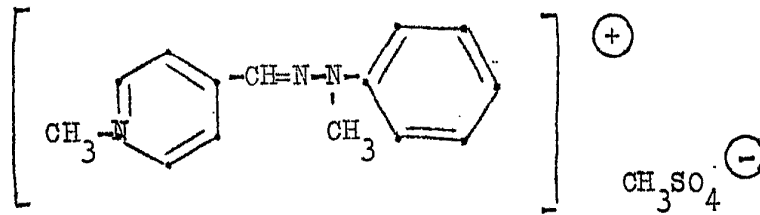
=====

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 14465/74 del 29 de Octubre de 1974.

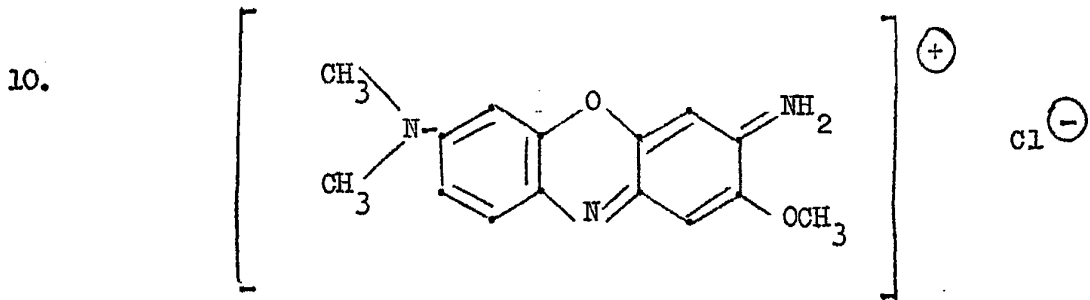
25.

1. Procedimiento para teñir con igualdad materiales de poliacrilonitrilo, caracterizado porque se tratan, por el método de extracción, materiales de poliacrilonitrilo de substantividad lenta, normal y rápida con un

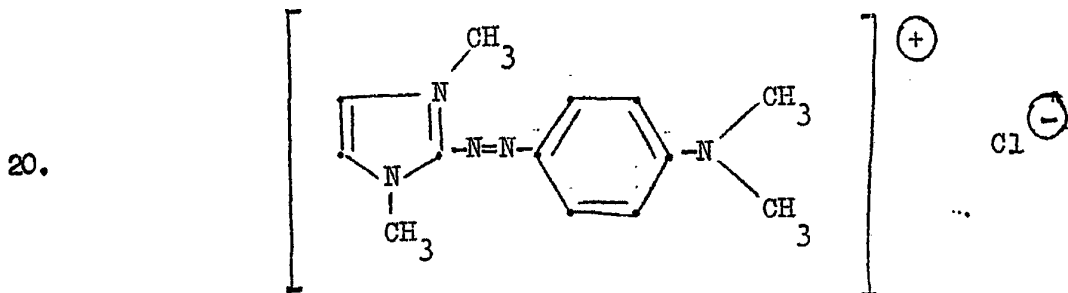
5. baño tintóreo que contiene 0,01 a 5% en peso, y en particular de 0,01 a 2% en peso, respecto al peso de poliacrilonitrilo, de a lo menos un colorante catiónico migrante, 1 a 10% en peso, y preferentemente de 5 a 10% en peso, respecto al peso de material de poliacrilonitrilo, de electrolito y, eventualmente 0,01 a 1% en peso, en particular de 0,1 a 5% en peso, también referido al peso de material poliacrilonitrilo, de a lo menos un retardador catiónico emigrante, conduciéndose el tratamiento introduciendo el
10. género en el baño tintóreo a una temperatura entre 80° y 100°C y tiñendo durante 15 a 60 minutos a una temperatura de 98° a 105°C, habiendo calentado el baño a dicha temperatura en un espacio de tiempo de 15 a 30 minutos si no tenia la temperatura adecuada al introducir el material.
15. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por seleccionarse en calidad de colorante catiónico migrante, un colorante catiónico cuyo peso de cationes es inferior a 310, cuyo paracoro es inferior a 750 y cuyo log P es inferior a 3,6.
20. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado en su realización por emplearse un baño tintóreo acuoso que contiene dos o tres colorantes catiónicos migrantes y otros aditivos.
25. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por seleccionarse para el baño tintóreo acuoso el colorante catiónico migrante, amarillo, de la formula.



5. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por seleccionarse también para el baño tintóreo acuoso el colorante catiónico migrante, azul de la fórmula



15. 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por seleccionarse así mismo para el baño tintóreo acuoso el colorante catiónico migrante, rojo, de la fórmula



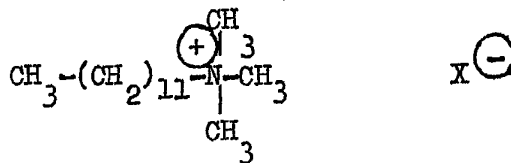
25. 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado en su realización por constituirse el

baño tintóreo acuoso con una composición de los colorantes de las reivindicaciones 4, 5 y 6.

5. 8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado en su realización por emplearse un baño tintóreo acuoso que contiene a lo menos un colorante catiónico migrante y un retardador catiónico migrante.

10. 9. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por seleccionarse, en calidad de retardador catiónico migrante, uno cuyo peso de cationes es inferior a 310, cuyo paracoro es inferior a 800 y cuyo log P es inferior a 7,0.

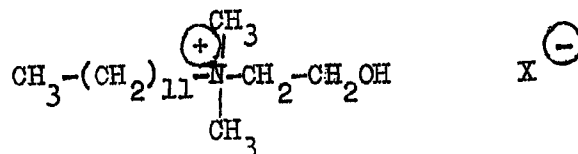
15. 10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por seleccionarse para el baño tintóreo el retardador catiónico migrante de la fórmula



donde

20. X (-) significa el anión de un ácido orgánico o inorgánico.

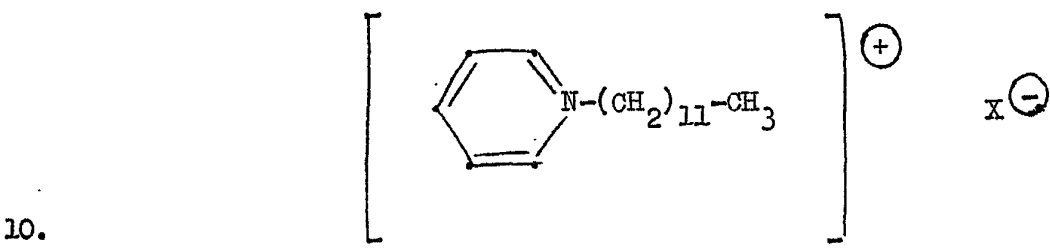
25. 11.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por seleccionarse para el baño tintóreo el retardador catiónico migrante de la fórmula



donde

X⁽⁻⁾ significa el anión de un ácido orgánico o inorgánico.

5. 12. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por seleccionarse del mismo modo para el baño tintóreo el retardador catiónico migrante de la fórmula



donde X⁽⁻⁾ significa el anión de un ácido orgánico o inorgánico.

15. 13. Procedimiento para teñir con igualdad materiales de poliacrilonitrilo.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 50 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 28 Octubre 1975

p. a.

JAIME ISERN

p. p. *[Handwritten Signature]*

Firmado: FELIPE PRIETO