

2 57028



257028

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DERIVADOS DE CELULO-
SA ESTABLES", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME,
domiciliada en BASILEA (Suiza).

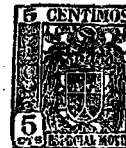
= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a nuevos valiosos
derivados de la celulosa, estables, las más de las veces in-
solubles en agua y álcalis acuosos, que contienen un coloran-
te orgánico o bien un producto intermedio de colorante apropia-
do para la formación de colorante, químicamente enlazado en
grupos oxí de la celulosa. Se refiere, ante todo, a derivados
de celulosa, cuyo contenido en colorante o producto intermedio
de colorante, químicamente enlazado, está situado encima de
7%, preferentemente entre 10 y 300%.

10.

Los derivados de celulosa según la invención pueden



257028

- ser preparados, llevando intensamente a hinchazón celulosa, preferentemente amorfa, por ejemplo pulverizada y/o hinchada, y transponiéndola con colorantes orgánicos, o bien con productos intermedios de colorante, aptos para la formación de colorante, que son aptos para reaccionar con los grupos oxígeno de la celulosa utilizada bajo formación de un enlace covalente, en medio acuoso y en presencia de fijadores de ácido, y transformando, eventualmente después de la eliminación eventual de las fracciones de formadores de colorante no enlazados, estos últimos, ante todo, mediante copulación o bien diazotación y copulación, en colorantes.

5. Como celulosa que al efecto puede ser utilizada como materia de partida se indica, ante todo, celulosa hinchada fibrosa o pulverulenta granular con un grado de polimerización de preferiblemente inferior a 800.

10. Como colorantes orgánicos, o bien formadores de colorante, que son aptos para reaccionar con los grupos oxígeno de la celulosa bajo formación de una combinación química covalente, son utilizados con el presente procedimiento, ventajosamente, los que son solubles en álcalis acuosos, eventualmente bajo adición de reductores, como por ejemplo colorantes orgánicos o componentes diazoicos, o bien de copulación, que presentan, además de la agrupación apta para reaccionar, grupos carboxilo o, particularmente, grupos de ácido sulfónico. Como agrupaciones aptas para reaccionar al efecto han de mencionarse los grupos epoxi, grupos etilenimino, grupos de isocianato, grupos de arilésteres carbámicos, grupos de acrilaminoácidos y de ácido propiónico y, particularmente, los sustituyentes lábiles que son fácilmente disociables con arrastre del par de electrones de enlace, como por ejemplo grupos de ésteres fosfórico o sul-



en la que n significa un número entero por valor de a lo sumo 4, y Z tiene el significado indicado.

5. Para el presente procedimiento entran en consideración los colorantes orgánicos más diversos, por ejemplo colorantes de oxazina, colorantes de trifenilmetano, colorantes de xanteno, nitrocolorantes, colorantes de perinona, pero particularmente los colorantes azoicos, de antraquinona y de ftalocianinas.

10. De la serie de los azocolorantes se cita por ejemplo los colorantes dis- o trisezoicos, pero particularmente los monoezoocolorantes.

15. De la serie de los colorantes de antraquinona se indica particularmente los colorantes que se derivan del ácido 1,4-diaminoantraquinon-2-sulfónico. Como colorantes de ftalocianina apropiados se cita particularmente los que se derivan de las ftalocianinsulfonemidas que presentan por lo menos dos grupos de ácido sulfónico libres en la molécula y que contienen en por lo menos un radical sulfonamido un grupo que presenta por lo menos un átomo de halógeno lábil.

20. Formadores de colorante que contienen los grupos, o bien las agrupaciones citados, aptos para reaccionar, son igualmente conocidos en su mayoría.

25. La transposición según el invento de los colorantes, o bien formadores de colorantes, aptos para reaccionar, con la celulosa hinchada tiene lugar en solución acuosa, convenientemente en presencia de fijadores de ácidos inorgánicos, como bicarbonatos alcalinos, carbonatos alcalinos, fosfatos alcalinos o, ante todo, hidróxidos alcalinos, o bien sus mezclas y, ventajosamente, con empleo de tanto colorante, o bien formador de colorante, que se originen productos de transposición que contienen por lo menos 7, preferentemente 10 a 300%

30.



25
en colorante químicamente enlazado con la celulosa.

- En lugar de llevar a cabo la hinchazón de la celulosa, por ejemplo en ácido clorhídrico debajo de 0° , o con hidróxidos alcalinos, como lejía de sosa, y cuyo efecto es necesaria neutralización posterior hasta al ajuste del pH deseado para la transposición, se muestra en muchos casos como conveniente, dejar hincharse previamente durante algún tiempo la celulosa, primero, en la solución, o suspensión de los colorantes reactivos o formadores de colorantes y adicionar entonces bajo agitación lejía, al medio reaccional. La reacción es llevada a cabo, preferiblemente en frío, a temperatura ambiente, o a temperatura moderadamente aumentada, es decir, por ejemplo a $20 - 40^{\circ}$. Así se logra preparar derivados con contenido de colorante más elevado, es decir derivados que contienen más que alrededor de 7% y, a menudo, 10 a 300% (calculado sobre el peso en seco de la celulosa utilizada). Según los compuestos reactivos seleccionados la reacción puede requerir más o menos tiempo; pero por regla general ya al cabo de una hora puede ser alcanzado, con colorantes que reaccionan bien, después de unas cuantas horas con los colorantes más lentos, un alto grado de transposición.
5.
10.
15.
20.

- Los productos formados, después de terminada la reacción, pueden ser aislados por ejemplo mediante neutralización y filtración de la mezcla de reacción. Si se ha utilizado formadores de colorantes, éstos son transformados, preferentemente después de lavado a fondo, para eliminar fracciones no químicamente fijadas, según métodos de por sí usuales, mediante condensación o por copulación, o bien diazotación y copulación, en colorantes. Esta preparación de derivados celulósicos de colores mediante constitución de los colorantes después de la fijación de un componente en la celulosa, en comparación
25.
30.



5. con el método, según el cual son llevados a reacción colorantes terminados, ofrece la ventaja de que, por una parte, resulta más fácil eliminar las fracciones no fijadas de las materias de partida, obteniendo de este modo por lo tanto productos más homogéneos y, por la otra, que se llega de esta manera a derivados de colores que presentan un contenido más alto en colorantes que los derivados obtenidos mediante transposición directa con el colorante correspondiente.

10. Los derivados de celulosa-colorante obtenidos con arreglo al procedimiento son colorantes de alto peso molecular que consisten prácticamente en celulosa y colorante.

15. Pueden ser utilizados como pigmentos que por ejemplo son aplicados en la tintura de masas papeleras, o para la preparación de éteres celulósicos de colores según métodos de por sí conocidos, por ejemplo mediante transposición con medios alquiladores, por ejemplo con halogenuros de alquilo o de aralkilo, como cloruro de metilo o de etilo, cloruro de butilo, cloruro de bencilo, ácido cloroacético, óxido de etileno o acrilonitrilo en presencia de hidróxidos alcalinos. Así se
20. obtiene éteres celulósicos que presentan grupos hidroxilo bloqueados por moléculas de colorante y que pueden ser utilizados para la elaboración de cuerpos moldeados de colores, particularmente fibras u hojas, o para la tintura de diversos materiales. Si los derivados celulósicos son intensamente alkilados, tanto que resulten hidrosolubles, entonces pueden ser
25. utilizados por ejemplo como colorantes de marca que son fácilmente borrables.

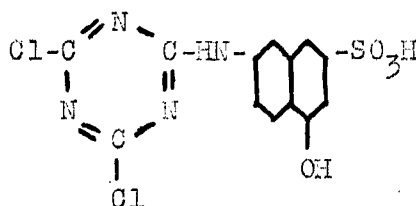
30. En los ejemplos siguientes, en tanto que no se indique otra cosa, las partes significan partes en peso, los porcentajes tantos por ciento en peso, y las temperaturas están indica-



des en grados Celsius.

E J E M P L O 1.

5. 10 partes de celulosa de álamo son amasadas con 100 partes de lejía de sosa al 15%. Después de un hinchado de 30 minutos es adicionada "virtiendo a la vez" una suspensión de 2 partes del compuesto de fórmula



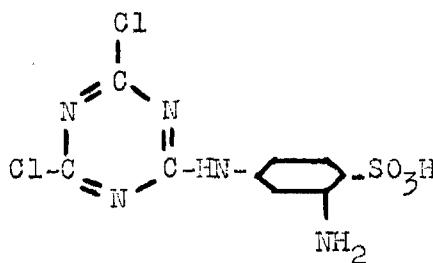
10. 15 partes de cloruro sódico, 20 partes de carbonato sódico en 300 partes de agua. Al cabo de una agitación de una hora a temperatura ambiente la suspensión es separada por filtración y la torte de filtración es lavada a fondo.

El producto obtenido es tratado durante una hora con 200 partes de una solución fría al 3% de un diazocompuesto estabilizado con cloruro de cinc de m-cloroanilina, separado por filtración, lavado en frío y en caliente y secado.

15. Resulta una celulosa teñida de rojo oscuro que contiene 8% de colorante.

E J E M P L O 2.

20. 10 partes de linternas de algodón son amasadas con 100 partes de lejía de sosa al 15%. Después de una hinchazón de 30 minutos es adicionada de un solo golpe una suspensión de 1,2 partes del compuesto de fórmula





28

15 partes de cloruro sódico, 20 partes de bicarbonato sódico en 300 partes de agua. Después de una agitación de una hora a temperatura ambiente la suspensión es separada por filtración y la torta de filtración es lavada a fondo.

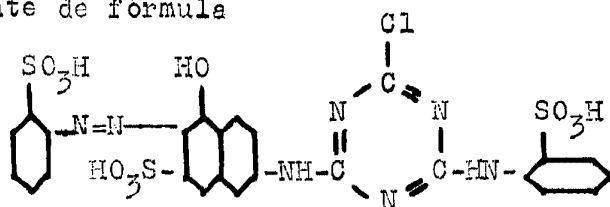
5. La masa obtenida es incorporada en 200 partes de agua que contienen 5 partes de ácido clorhídrico concentrado y tratada con solución de nitrito sódico 0,2-n a 0 - 10° hasta que se manifiesta la reacción a adición de yoduro potásico, siendo seguidamente separada por filtración y lavada en frío.

10. El producto diazotado es introducido en una solución de 2 partes de ácido 1-(2'-clorofenil)-3-metil-5-pirazolon-4'-sulfónico, 5 partes de acetato sódico en 300 partes de agua y tratado durante una hora. Entonces es separada la torta de filtración mediante filtración, lavada a fondo en frío y en caliente y secada.

15. El material celulósico obtenido de coloración amarilla oscura, contiene 8 partes de colorante por 100 partes de celulosa.

E J E M P L O 3.

20. 10 partes de polvo de linternas de algodón son amasadas con 100 partes de lejía de sosa al 15%. Después de una hinchazón de 30 minutos es adicionada una solución de 5 partes del colorante de fórmula



25. 15 partes de cloruro sódico en 300 partes de agua. Después de una agitación de 6 horas a temperatura ambiente es neutralizado con ácido clorhídrico 2-n, siendo separado por filtración el compuesto formado y lavada a fondo en frío y en ca-



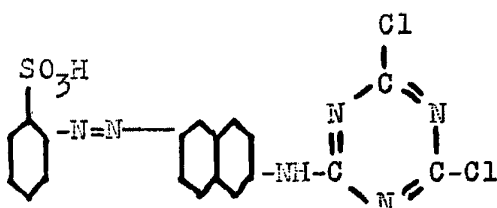
257.28

liente.

Es obtenido un polvo celulósico de color anaranjado oscuro.

EJEMPLO 4.

5. 10 partes de celulosa regenerada molida son amesadas con 100 partes de lejía de sosa al 15%. Después de un hinchar de 30 minutos se adiciona de un solo golpe una suspensión de 5 partes del colorante de fórmula

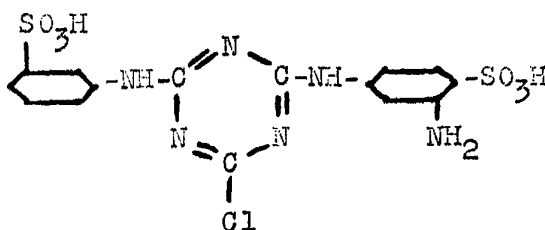


10. 15 partes de cloruro sódico, 20 partes de bicarbonato sódico en 300 partes de agua. Al cabo de una hora de agitación a temperatura ambiente el compuesto formado es separado por filtración y lavado a fondo en frío y en caliente.

Se obtiene un polvo celulósico de color anaranjado oscuro.

15. EJEMPLO 5.

20. 10 partes de un polvo celulósico con un DP = grado de polimerización medio de 615 son mezcladas con 100 partes de lejía de sosa al 15%. Después de una hinchazón de 20 minutos son íntimamente mezcladas con la masa hinchada 4,7 partes del compuesto de fórmula





25

Al cabo de estar en reposo durante 14 horas la masa es incorporada en 1000 partes de agua. El álcali en exceso es neutralizado, la celulosa es separada por filtración y lavada en frío y en caliente.

5. El producto obtenido es introducido en 200 partes de agua que contienen 5 partes de ácido clorhídrico concentrado y mezclado con solución de nitrito sódico 0,2-n a 0 - 10° hasta que se manifiesta la reacción a almidón de yoduro potásico entonces es separado por filtración y lavado en frío.

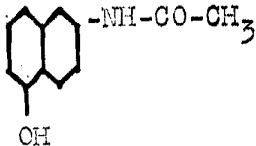
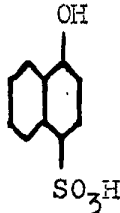
10. El producto diazotado es incorporado en una solución de 4 partes de ácido 1-(2'-clorofenil)-3-metil-5-pirazolón-4'-sulfónico, 5 partes de acetato sódico en 300 partes de agua y tratado durante una hora; entonces es separado por filtración, lavado a fondo en frío y en caliente, y secado.

15. El material celulósico obtenido contiene 19 partes de colorante por 100 partes de celulosa.

EJEMPLOS 6 a 13.

Procediendo como en el ejemplo 5, pero con empleo de otros componentes de copulación entonces se obtienen los colorantes relacionados a continuación:

20.

	Componente de copulación	Color
6	$\text{HO}_3\text{S}-$  -NH-CO-CH_3 OH	anaranjado
7	 OH SO_3H	anaranjado rojizo



257028

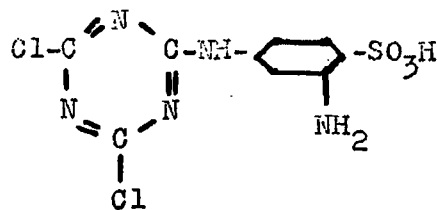
8		anaranjado rojizo
9		rojo
10		rojo
11		azul oscuro
12		amarillo
13	<p>2/3</p> <p>y</p> <p>1/3</p>	verde



EJEMPLO 14.

257028

5. 10 partes de polvo celulósico (DP = grado de polimerización medio de 615) son amasadas con 50 partes de lejía de sosa al 15%. Después de hinchar durante 30 minutos son adicionadas 50 partes de agua y amasadas paulatinamente en la mezcla 10 partes de bicarbonato sódico. Entonces son adicionadas 3,4 partes del compuesto de fórmula



10. y la mezcla es agitada bien hasta que se forma una mezcla homogénea. Se deja reposar a temperatura ambiente durante una hora. La mezcla reaccional es incorporada en 1000 partes de agua, el álcali excesivo es neutralizado con ácido clorhídrico 2-n y la masa celulósica es separada por filtración y lavada a fondo.

15. El producto obtenido es introducido en 200 partes de agua que contiene 5 partes de ácido clorhídrico concentrado y mezclado con solución de nitrito sódico 0,2-n a 0 - 10° hasta que se produce la reacción al almidón de yoduro potásico. Seguidamente la mezcla es neutralizada con lejía de sosa 2-n al pH 6; entonces son adicionadas 4 partes de ácido 1-(2'-clorofenil)-3-metil-5-pirazolon-4'-sulfónico y 5 partes de acetato sódico disueltas en 300 partes de agua. Al cabo de tres horas es filtrado y el residuo de filtración es lavado a fondo y secado.

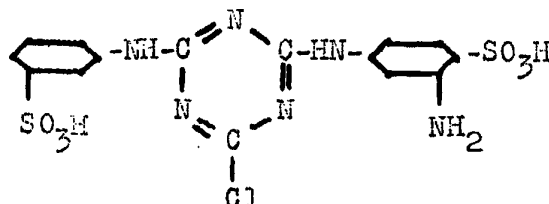
25. Se obtiene un material celulósico de color amarillo oscuro con un contenido de colorante de 43%.



257028

EJEMPLO 15.

5. 10 partes de polvo celulósico (DP = grado de polimerización medio de 615) y 20 partes de cloruro sódico son mezcladas con 75 partes de lejía de sosa al 14%. Después de hinchar durante 30 minutos son mezcladas lo más íntimamente con la masa reaccional 8 partes de bicarbonato sódico. Después de reposar durante 10 minutos son incorporadas 4,72 partes (1/100 mol por 10 g de celulosa) del compuesto



10. y la mezcla es agitada bien hasta que se forma una mezcla homogénea. Se deja reposar a temperatura ambiente durante 24 horas. La mezcla reaccional es introducida en 1000 partes de agua, el álcali excesivo es neutralizado con ácido clorhídrico 2-n y la masa celulósica es separada por filtración, lavada a fondo y secada. El material celulósico así obtenido contiene 2,5 g (5,3 mmoles) del compuesto anterior por 10 g de celulosa en combinación química.
- 15.

20. Si se repite la transposición anterior ocho veces con el mismo material celulósico, entonces se puede obtener un producto que contiene en combinación química por 10 partes de celulosa 15,4 partes (32,8 mmoles/10 g de celulosa) del compuesto anterior. Esto corresponde a una transposición de 1 unidad de producto intermedio de colorante por 1,9 unidades de celulosa, es decir un grado de sustitución de 0,53.

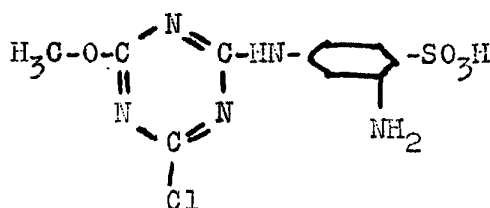
25. Si se aumenta el número de transposiciones, entonces pueden ser químicamente combinadas aún cantidades más grandes.



25

EJEMPLO 16.

10 partes de polvo celulósico y 20 partes de cloruro
 sódico son mezcladas con 75 partes de lejía de sosa al 14%.
 Después de un hinchado de 60 minutos son introducidas en la
 mezcla 8 partes de bicarbonato sódico finamente pulverizado.
 Después de 10 minutos son adicionadas 3,3 partes del compues-
 to de fórmula

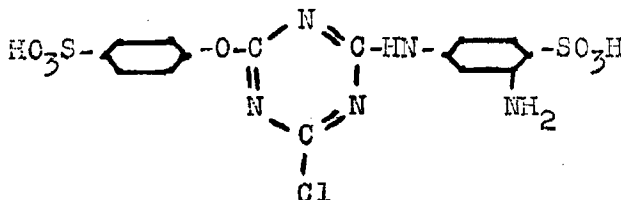


la mezcla es agitada bien hasta que se haya formado una mezcla
 homogénea. Al cabo de un reposo de 20 horas la mezcla reaccio-
 nel es incorporada en 1000 partes de agua, el álcali excesivo
 es neutralizado con ácido clorhídrico y la masa celulósica es
 separada por filtración y lavada a fondo.

Mediante subsiguiente diazotación y copulación del mo-
 do descrito en el ejemplo 5 son obtenidos, según componente
 de copulación utilizado, productos con los colores ahí des-
 critos.

EJEMPLO 17.

10 partes de polvo celulósico y 20 partes de cloruro
 sódico son mezcladas con 70 partes de lejía de sosa al 14%.
 Después de hinchar durante una hora son añadidas a la mezcla
 12 partes de bicarbonato sódico finamente pulverizado. Después
 de 10 minutos son agregadas 4,7 partes del compuesto de fórmula





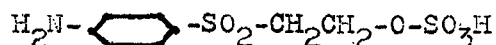
238

5. la mezcla es agitada bien hasta que se origina una mezcla homogénea. Al cabo de 20 horas de reposo la mezcla reaccional es introducida en 1000 partes de agua, el álcali en exceso es neutralizado con ácido clorhídrico, la masa celulósica es separada por filtración y lavada a fondo.

Mediante subsiguiente diszotación y copulación, como se describe en el ejemplo 5, son obtenidos según componente de copulación empleado productos con los colores descritos en el mismo.

10. EJEMPLO 18.

15. 10 partes de polvo de celulosa y 20 partes de cloruro sódico son mezcladas con 70 partes de lejía de sosa al 14%. Después de hinchar durante una hora son adicionadas a la mezcla 16 partes de bicarbonato sódico finamente pulverizado. Al cabo de 10 minutos son agregadas 2,8 partes del compuesto de fórmula



20. la mezcla es agitada bien hasta que se forma una mezcla homogénea. Después de estar en reposo durante 20 horas la mezcla reaccional es incorporada en 1000 partes de agua, el álcali excesivo es neutralizado con ácido clorhídrico, la masa celulósica es separada por filtración y lavada a fondo.

Mediante subsiguiente diszotación y copulación, como se describe en el ejemplo 5, son obtenidos, según el componente de copulación empleado, productos con los colores descritos en el mismo.

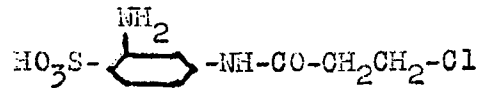
25. EJEMPLO 19.

10 partes de polvo de celulosa y 20 partes de cloruro sódico son mezcladas con 70 partes de lejía de sosa al 14%. Al



21-43

cabo de una hora de hinchazón se mezcla con 12 partes de bicarbonato sódico finamente pulverizado. Después de 10 minutos son adicionadas 2,8 partes del compuesto de fórmula

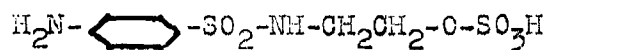


5. La mezcla es agitada bien hasta que se origina una masa homogénea. Después de un reposo de 20 horas la mezcla reaccional es incorporada en 1000 partes de agua, el álcali en exceso es neutralizado con ácido clorhídrico, la masa celulósica es separada por filtración y lavada a fondo.

10. Mediante subsiguiente diazotación y copulación del modo descrito en el ejemplo 5 son obtenidos, según el componente de copulación utilizado, producto con los colores en el mismo descritos.

E J E M P L O 20.

15. 10 partes de polvo de celulosa y 20 partes de cloruro sódico son mezcladas con 60 partes de lejía de sosa al 14%. Después de una hinchazón de una hora se incorpora a la mezcla mezclando 3 partes del compuesto de fórmula



20. La mezcla es almacenada durante 4 días a 40° en un recipiente cerrado. La mezcla reaccional seguidamente es incorporada en 1000 partes de agua, el álcali excesivo es neutralizado con ácido clorhídrico, la masa es separada por filtración y lavada a fondo.

Mediante subsiguiente diazotación y copulación del modo descrito en el ejemplo 5, son obtenidos, según el componente

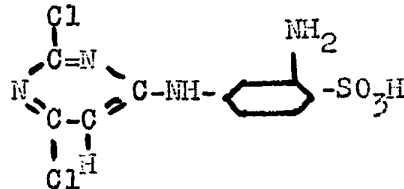


157028

de copulación empleado, productos con los colores que ahí se describen.

E J E M P L O 21.

2,4 partes del compuesto de fórmula supuesta



- 5. (obtenido por condensación de 2,4,6-tricloropirimidina con ácido m-fenilendiamin-sulfónico) son mezcladas con 10 partes de polvo de celulosa, 6 partes de urea, 30 partes de agua y 1 parte de carbonato sódico. La masa resultante es almacenada durante 14 horas a 50° y 1/2 hora a 145°; a continuación es incorporada en 1000 partes de agua, neutralizada con ácido clorhídrico, separando por filtración el producto y lavándolo a fondo.

Mediante subsiguiente diazotación y copulación del modo descrito en el ejemplo 5 se obtiene, según el componente

- 15. de copulación utilizado, productos con los colores ahí descritos.

E J E M P L O 22.

25 partes de un producto de colorante insoluble, no hinchable en agua, cuya preparación está descrita por ejemplo en el ejemplo 14, son mezcladas con 225 partes de agua y molidas en un molino de boles, o vibratorio, o aparatos similares, durante el tiempo suficiente hasta que se obtiene una magnitud de partículas de 5 micras y menor. La pasta formada puede ser utilizada por ejemplo del modo siguiente para teñir

- 25. masas de viscosa:

Una décima parte de la masa obtenida es amasada en



1175 partes de una solución de xantogenato de viscosa al 8,5%, correspondiente a un contenido de 100 partes de alfa-celulosa. La masa es agitada durante media hora y aerada al vacío durante 5 a 6 horas.

5. Seguidamente se hace pasar la masa de viscosa, del modo usual para la producción de hilos de viscosa, a presión, a través de hileras y se la coagula en un baño de precipitación que contiene 120 g/l de ácido sulfúrico al 96%, 270 g/l de sulfato sódico y 10 g/l de sulfato de cinc, a una temperatura de 45°.

Los filamentos formados son estirados por un 25% y recogidos en un bote de hilar rotatorio con 600 r/min.

15. La torta de hilatura obtenida seguidamente es tratada posteriormente a continuación en un aparato cerrado con baño en circulación, y eso, primero enjuagada durante 10 minutos con agua de 60 a 75°, seguidamente desulfada con una solución de 5 g/l de sulfato sódico durante 20 minutos a 70°, a continuación avivada con 50 g/l de oleato sódico a 50° durante 10 minutos.

20. Los baños de precipitación y postratamiento no son o sólo débilmente coloreados.

resulten tinturas irrecusables, sólidas a lavado y frote, de buena transparencia.

EJEMPLO 23.

25. 25 partes de un producto de colorante polihidroxilado hincheble en agua, cuya preparación está descrita por ejemplo en el ejemplo 15, son mezcladas con 225 partes de alcohol y molidas en un molino de bolas o vibratorio, o aparatos similares, durante tanto tiempo hasta que se haya obtenido una magnitud de partículas de 5 micras y menor. La masa formada puede utilizarse por ejemplo para la tintura de masas de vis-



cosa.

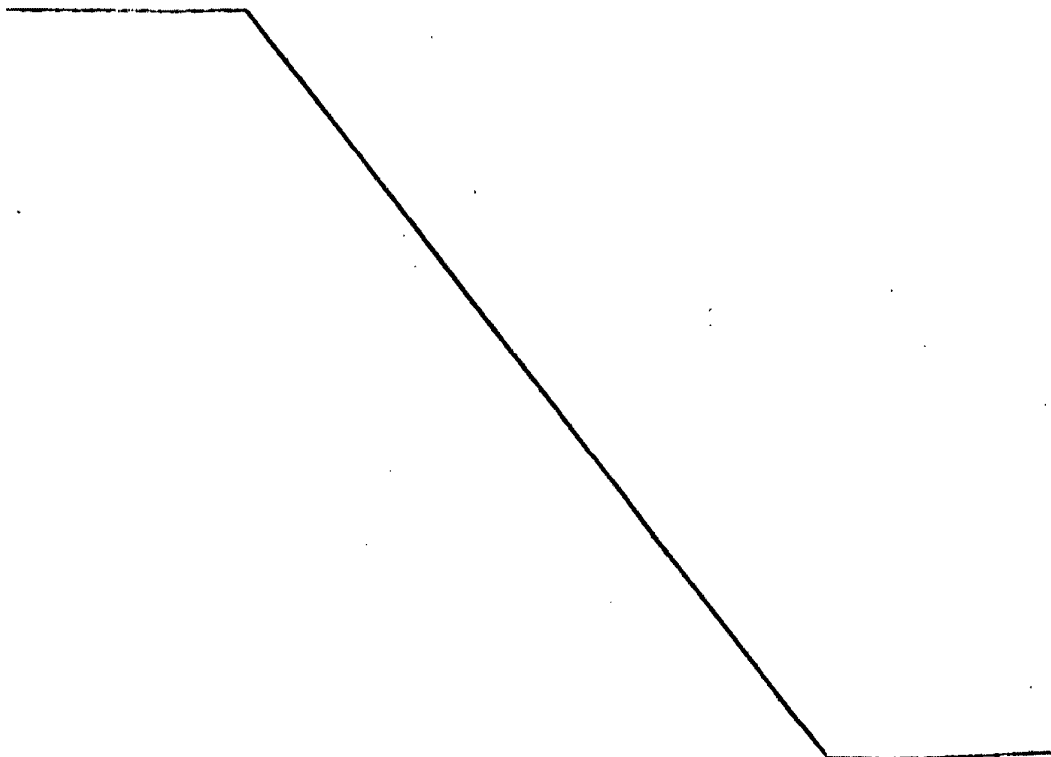
257028

También se puede moler durante tanto tiempo hasta que se hayan obtenido productos que resulten solubles en lejías de sosa al 1 - 8% o, incluso en agua.

5. El alcohol, a continuación es separado por evaporación y el producto de colorante seco que se presenta es sometido eventualmente, otra vez a un molido en seco.

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

= . =





N O T A **257029**

Descrito el objeto de la invención se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones:

5. 1. Procedimiento para la preparación de derivados de celulosa estables, caracterizado porque se transpone celulosa amorfa, pulverizada o fibrosa, en estado hinchado con colorantes orgánicos, o bien con productos intermedios de colorantes orgánicos, o bien con productos intermedios de colorantes apropiados para la formación de colorantes que pueden reaccionar con los grupos oxi de la celulosa utilizada bajo
10. formación de un enlace covalente, en medio acuoso y en presencia de medios fijadores de ácidos, eventualmente después de eliminación eventual de fracciones enlazadas, porque se transforma los formadores de colorante, ante todo, mediante copulcación, o bien diazotación y copulcación, en colorantes, empleando al efecto tanto colorante, o bien formador de colorante,
15. que se originan productos de transposición con por lo menos 7 y, preferentemente, más que el 10% de colorante químicamente enlazado con la celulosa.
20. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza celulosa con un grado de polimerización de preferentemente 800 como substancia de partida.
25. 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se elimina por lavado las fracciones de colorante, o bien de formador de colorantes, no enlazadas con la celulosa.

257028



4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se hace hincharse intensamente la celulosa previamente mediante hidróxidos alcalinos.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se utiliza 1,3,5-triazincompuestos halogenados como colorantes o bien formadores de colorantes aptos para reaccionar, capaces para la formación de una combinación covalente.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se eterifica o esterifica posteriormente los derivados celulósicos de colorante obtenidos.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque se utiliza alquilhalogenuros o halogenuros de carboxialquilo como medios de eterificación.

8. Procedimiento para la preparación de derivados de celulosa estables.

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

Madrid, a 1 de Abril de 1960.

GIBA SOCIÉTÉ ANONYME.

p. e.

tr:jpt

R/rm.