



ESPAÑA

10	ES	11	453297	12	A1
		21			
		22	FECHA DE PRESENTACION		

(Case 1-10195/+)

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
15126/75	21 Noviembre 1975	Suiza
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	DO6P	
64 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA TEÑIR MATERIALES TEXTILES CON BAÑOS TINTOREOS ACUOSOS QUE CONTIENEN COLORANTES HIDROSOLUBLES"		
71 SOLICITANTE (S)		
CIBA-GEIGY AG		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Basilea (Suiza)		
72 INVENTOR (ES)		
Jaroslav Haase, Dr. Peter Liechti, Rudolf F. Wurster, Dr. Hans Wegmüller y Dr. James Kenneth Skelly		
73 TITULAR (ES)		
CIBA-GEIGY AG		
74 REPRESENTANTE		
DON JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial Propiedad Industrial		

DESCRIPCIÓN

=====

Objeto de este invento es un procedimiento para teñir materiales textiles con baños tintóreos acuosos que contienen colorantes hidrosolubles, por los métodos usuales, en los que al final de la tinción se excluye el baño residual y se lava el material teñido; dicho procedimiento se caracteriza en que el baño de lavado coloreado se excluye continuamente, se pone en contacto, para la decoloración, con un material celulósico modificado, catiónico, y luego se devuelve al género teñido el baño de lavado decolorado, para lavar de nuevo.

En los procedimientos corrientes para teñir, por ejemplo en aparatos para bobinas cruzadas o enjulios, tinas de aspadera, máquinas teñidoras de boquillas o de tambores, paddels o jiggers, para dar remate a las tinturas se necesitan siempre múltiples operaciones (por ejemplo, 4 a 8) de lavado y de enjuague en otros tantos baños, para que el género que se tiñe quede lo más exento posible de colorante no fijado o no impregnado. Estas operaciones de lavado no sólo exigen grandes cantidades de agua, sino que también significan un gasto considerable de energía, ya que los nuevos baños de lavado deben volverse a calentar cada vez y por otro lado el consumo de tiempo en comparación con el proceso tintóreo propiamente dicho es relativamente grande. Además, las lavazas cargadas de colorantes suelen ocasionar asimismo problemas ecológicos.

- Con el procedimiento de este invento, en el cual se actúa con cantidades relativamente pequeñas de agua de lavado, porque ésta es depurada y recirculada continuamente, resulta ahora posible conseguir ahorros muy respetables de agua, de energía, de tiempo y de productos químicos. Al mismo tiempo se logra un importante progreso ecológico. No obstante, el procedimiento de este invento no sólo se distingue por estas ventajas ecológicas y económicas, sino por lograrse además tinturas aún más intensas y brillantes que con los procedimientos anteriores.

La decoloración de las lavazas con los agentes de adsorción puede según este invento realizarse por diversas variantes de procedimiento, de las que se prefiere la variante c):

15. a) el método llamado "de removimiento", en el que las lavazas que se han de depurar se remueven con el agente de adsorción en un recipiente o una serie de recipientes y luego se separan;
20. b) el método llamado "del lecho fluente", en el que el agente de adsorción es mantenido en estado de cernimiento o suspensión por la corriente de las lavazas que se depuran;
25. c) el método llamado "del lecho sólido", en el que las lavazas que se han de depurar se hacen pasar por un material de adsorción dispuesto a modo de filtro.

La depuración de las lavazas se efectúa convenientemente a temperatura de 10 a 150° C. Pero de preferencia se lleva a cabo entre 30 y 100° C o, en particular, entre 45 y 65° C. En caso de que se desee, la depuración de las lavazas puede efectuarse también bajo presión o en vacío.

El pH de los baños de lavado es preferentemente de 3 a 9 o, en particular, de 5 a 8. El ajuste de este pH se efectúa por adición de ácidos fuertes diluidos (por ejemplo, ácido sulfúrico, clorhídrico o fosfórico) o de bases (como, por ejemplo, solución de hidróxido sódico o potásico) una sola vez antes de la operación de lavado propiamente dicha o también en continuo durante el lavado.

El proceso de lavado se regula preferentemente de modo que en el curso de una hora el baño de lavado sea recirculado por lo menos 5 veces, y en particular 10 a 20 veces. Normalmente todo el proceso de lavado dura 0,3 horas, y en particular de 1 a 3 horas.

En ocasiones puede ser ventajoso, antes del proceso continuo de lavado, preenjuagar brevemente, o sea durante 1 a 5 minutos, el género que se tiñe con una pequeña cantidad (es decir, por ejemplo, una cantidad de 4 a 7 veces menor que la del baño de lavado consecutivo) de agua caliente (por ejemplo, entre 15 y 25° C).

En calidad de material textil de fibra que puede teñirse con el procedimiento de este invento entran en cuenta las fibras naturales y las sintéticas. A título de

fibras naturales cabe citar, por ejemplo: el algodón, el lino, el yute, la lana o la seda; y como fibras sintéticas, la celulosa regenerada (como la viscosa), las fibras de poliamida (por ejemplo las de poli-ε-caprolactama

5. - poliamida 6 -, adipato de polihexametilendiamina - poliamida 6,6 -y ácido poli-ω-aminoundecánico - poliamida 7 -), las fibras de poliamidas aromáticas, las fibras de poliuretano o poliacrilonitrilo o las fibras de poliéster o poliamida modificadas con ácido.

10. Pero preferentemente se trata de material textil a base de materiales de contenido celulósico, particularmente algodón.

15. Estos materiales de fibra pueden emplearse también como tejidos mixtos, mezclados entre sí o con otras fibras; por ejemplo, mezclas de poliacrilonitrilo y poliéster, de poliamida y poliéster, de poliéster y viscosa, de poliéster y lana y, sobre todo, de poliéster y algodón.

20. El material textil puede hallarse en los más diversos estadios de la elaboración; por ejemplo, en forma de copos, peinado, hilo, filamentos texturizados, tejidos, géneros de punto, vellones de fibra o revestimientos textiles para el suelo.

25. En calidad de colorantes hidrosolubles que de acuerdo con este invento se emplean para teñir y se excluyen de las lavazas entran en cuenta los colorantes y aclaradores ópticos aniónicos o catiónicos. Se prefieren los colorantes o aclaradores ópticos aniónicos.

En el caso de los colorantes aniónicos se trata de colorantes cuyo carácter aniónico está condicionado por la formación de complejos metálicos únicamente y/o por sustituyentes ácidos suscitadores de la hidrosolubilidad. Como tales sustituyentes ácidos suscitadores de la hidrosolubilidad entran en cuenta los grupos de ácido carboxílico, los grupos de ácido fosfórico, los grupos de sulfonimida (como los de alquil- o aril-disulfimida o respectivamente de alquil- o aril-carbonilsulfimida), los grupos de alquil- o aril-imida, los grupos de ésteres de ácido sulfúrico y, sobre todo, los grupos de ácido sulfónico.

Los colorantes aniónicos pueden pertenecer a las más diversas clases de colorantes. Por ejemplo, a los colorantes oxacínicos, trifenilmetánicos, xanténicos, nitrosos, acridónicos, estilbénicos, perinónicos, naftoquinonimínicos, ftalocianínicos, antraquinónicos y azoicos. Estos últimos pueden ser colorantes monoazoicos, disazoicos y poliazoicos sin metal, metalizables o metalizados, con inclusión de los colorantes formazánicos, en los que el átomo de metal forma un complejo 1:1 o 1:2, en particular 1:2-crómico o 1:2-cobáltico, que contiene dos moléculas de colorante azoico iguales o diferentes ligadas en complejo a un átomo de cromo o de cobalto. Estos colorantes pueden presentar también en la molécula las agrupaciones llamadas "reactivas", que establecen con el material de fibra que se ha de teñir un enlace covalente. Los colorantes reactivos de esta índole son especialmente adecuados.

- En el caso de los colorantes catiónicos que pueden excluirse de los baños de lavado valiéndose del material de celulosa modificado catiónicamente, se trata en términos muy generales de las sales y los haluros metálicos corrientes (por ejemplo, sales dobles de cloruro de zinc) de los colorantes catiónicos conocidos cuyo carácter catiónico proviene de un grupo de carbono, de oxonio, de sulfonio y, sobre todo, de amonio. Ejemplos de tales sistemas cromóforos son: los colorantes metínicos, azometínicos, azoicos, hidrazónicos, acínicos, oxacínicos, tiacínicos, diacínicos, xanténicos, acridínicos, poliarilmetánicos (como los difenilmetánicos o trifenilmetánicos) y asimismo cumarínicos y azoicos que presentan un anillo de indolinio, pirazolio, triazolio, tetrazolio, oxadiazolio, tiodiazolio, oxazolio, tiazolio, piridinio, pirimidinio o piracinio. Pueden ser además colorantes arilazoicos, ftalocianínicos y antraquinónicos que lleven un grupo externo de amonio (por ejemplo, un grupo externo de ciclamonio o alquilamonio).
5. 10. 15. 20. 25.
- El procedimiento de este invento no sólo es apto para la tinción propiamente dicha, sino también para la aclaración óptica de materiales textiles, porque pueden excluirse también de los baños de lavado los restos de aclaradores ópticos aniónicos o catiónicos. En este aspecto se obtienen resultados especialmente favorables con los aclaradores ópticos aniónicos.

Los aclaradores ópticos pueden pertenecer a cualquier clase de aclaradores. En el caso de los aclaradores aniónicos, se trata particularmente de compuestos estilbénicos, pirazolinás, compuestos de dibenzoxazolilo

5. o dibencimidazolilo o naftalimidás que presentan en la molécula a lo menos un grupo ácido (como un grupo de ácido carboxílico o, preferentemente, de ácido sulfónico) y que pueden ser fibrorreactivos. En el caso de los aclaradores catiónicos, se trata sobre todo de aclaradores
10. ópticos de la serie metínica, azametínica, benzofuránica, bencimidazolínica, cumarínica, naftalimídica o pirazolínica.

El procedimiento de este invento permite excluir de los baños de lavado acuosos, junto a los

15. colorantes, a lo menos parcialmente, también los tensioactivos y agentes auxiliares textiles y tintóreos aniónicos y catiónicos, lo mismo que los fosfatos. Tales agentes auxiliares están descritos más detenidamente en la obra "Tenside-Textilhilfsmittel-Washrohstoffe", del Dr. Kurt

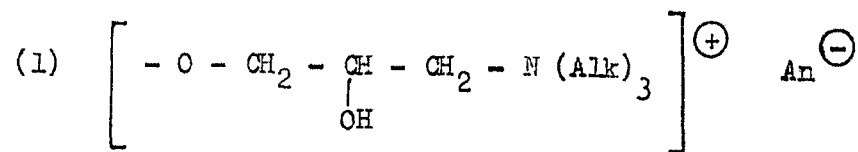
20. Lindner (publicada por la Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 1964). Tienen interés práctico especial los compuestos anionactivos del tipo del ácido alquilarilsulfónico.

25. Se tiñen preferentemente según el procedimiento de este invento los materiales textiles de contenido celulósico con colorantes fibrorreactivos.

El carácter catiónico de los materiales de celulosa modificados utilizables según este invento se basa en la existencia de sustituyentes básicos. A título de tales sustituyentes los materiales de celulosa contienen, por ejemplo, grupos amínicos, imínicos, de amonio cuaternario, de imonio, fosfínicos terciarios, fosfónicos o sulfónicos cuaternarios, de tiuronio o de guanidinio.

Los sustituyentes básicos preferidos son los grupos amínicos (por ejemplo, grupos amínicos primarios, secundarios y, sobre todo, terciarios) y los grupos amínicos cuaternarios. Estos contienen como N-sustituyentes grupos alifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos y los N-sustituyentes pueden formar también anillos de 5 a 8 miembros, especialmente de 6. En el caso de los N-sustituyentes se trata con ventaja de grupos alquílicos inferiores de 1 a 5 átomos de carbono en cada caso, que eventualmente están substituídos por grupos de hidroxilo o grupos de ciano.

Materiales de celulosa modificados catiónicamente que son apropiados para emplear según este invento están descritos, por ejemplo, en las memorias de patente alemanas 1.942.742 y 2.309.079. En el caso de estos materiales adsorbentes se trata de celulosa modificada catiónicamente cuyos grupos hidroxílicos han sido reemplazados por lo menos parcialmente, mediante reacción con una sal de epoxipropilamonio correspondiente, por grupos de amonio cuaternarios de la fórmula



en la que

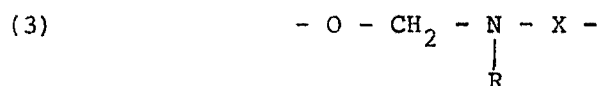
5. Alk significa radicales de alquilo inferior iguales o diferentes y
An[⊖] significa el anión de un ácido inorgánico u orgánico, en particular un ión de sulfato, de sulfonato o de halógeno.

10. El componente catiónico de los materiales de celulosa modificados catiónicamente está de preferencia unido a la porción de celulosa por medio de una agrupación de la fórmula



15. en la que el nitrógeno pertenece a un grupo amídico de la porción catiónica y el oxígeno está ligado a la porción de celulosa.

20. Los materiales de celulosa modificados catiónicamente que resultan ventajosos se caracterizan en que su componente catiónico está unido a la porción de celulosa por medio de la agrupación de la fórmula



en la que

25. X es el puente divalente -CO-, -CO-O-, -CS-,

- calidad de miembros de puente entran en cuenta, por ejemplo, los radicales de hidrocarbano divalentes, como los radicales de alquileno inferior lineales o ramificados (por ejemplo, el grupo de metileno, de 1,2-etileno o de 1,2- o 1,3-propileno), el grupo de 1,4-ciclohexileno o los radicales de alquenileno inferior (como el grupo de vinileno), así como los radicales de ácidos, que pueden derivarse de un ácido polibásico inorgánico u orgánico, y asimismo las agrupaciones de ureido, tioureido, guanidina o triazona.

Las agrupaciones básicas necesarias para la modificación catiónica de los materiales de celulosa pueden ser también componentes de compuestos poliméricos, como policondensados, polimerizados o poliaductos.

- Tales compuestos poliméricos pueden corresponder a la fórmula general

$$(4) \quad T-B_m$$

en la que

- T significa un cuerpo fundamental polimérico básico,
- B significa una agrupación amídica, en particular un grupo de carbonamida, y
- m significa un número por valor de 1 a lo menos (por ejemplo, de 1 a 200.000)

- y en la que un grupo amídico, a lo menos, está metilolado

y eventualmente también eterificado o transformado con glioxal. Estos compuestos poliméricos pueden derivarse de homopolímeros, copolímeros, polímeros de injerto o polímeros de bloque.

5. Las agrupaciones básicas que se hallan en el cuerpo fundamental T pueden ser grupos amínicos (como, por ejemplo, grupos amínicos primarios, secundarios o terciarios) y/o grupos de onio (como, por ejemplo, grupos de amonio cuaternario, de sulfonio o de fosfonio).

10. Los polímeros catiónicos portadores de grupos metilóxicos pueden obtenerse, por ejemplo, mediante reacción de compuestos poliméricos básicos portadores de nitrógeno, que presentan agrupaciones metilolables (como, por ejemplo, grupos de carbonamida, de sulfonamida, de fosfonamida o de aminotriacina), con formaldehído o con donadores de formaldehído, lo mismo que con glioxal.
- 15.

20. En calidad de compuestos poliméricos básicos portadores de nitrógeno en el sentido expresado antes son aptos fundamentalmente los polímeros que presentan átomos de nitrógeno básicos y agrupaciones amídicas capacitados para la formación de sal.

25. Polimerizados apropiados son los aminoplastos básicos solubles en agua o dispersables en agua, como, por ejemplo, los productos de condensación de formaldehído con diciandiamida. De conveniencia se actúa con productos de condensación a base de formaldehído, diciandiamida y uno

o más de los componentes siguientes: urea, cloruro de amonio y alquilenpoliamina con un total, por ejemplo, de 2 a 18 (preferentemente 2 a 8) átomos de carbono y 2 a 5 grupos amínicos.

5. En el caso de las alquilenpoliaminas se trata, por ejemplo, de etilendiamina, propilendiamina, butilendiamina, pentilendiamina, hexametilendiamina, dietilentriammina, trietilentetramina, 1,2-propilendiamina, dipropilentriammina, tripropilentetramina, dihidroxidipropilentriammina, dibutilentriammina, tributilentetramina, tetra-
10. butilpenpentamina, dipentilentriammina, tripentilentetramina, tetrapentilpenpentamina, dihexametilentriammina, trihexametilentetramina y tetrahexametilenpentamina.
- Aminoplastos básicos sumamente aptos son sobre
15. todo los productos de condensación de formaldehído con diciandiamida, de formaldehído con diciandiamida y etilendiamina o de formaldehído con urea y diciandiamida. Los productos preferidos se obtienen, por ejemplo, mediante condensación de formaldehído, diciandiamida y cloruro de
20. amonio o de formaldehído con el producto de la reacción de diciandiamida con etilendiamina o respectivamente la sal de ácido respectiva (como el clorhidrato o el cloruro de amonio) y están descritos, por ejemplo, en la patente suiza 456.475, la DT-OS 2.321.627 y la patente
25. francesa 2.189.327. Otros aminoplastos básicos se preparan por condensación de urea, diciandiamida y formaldehído en presencia de ácido (como el clorhídrico) o por condensación

de diciandiamida con formaldehído y el tetraclorhidrato de trietilentetramina.

- Igualmente pueden utilizarse como polímeros básicos los productos portadores de grupos de N-metilolamida que se obtienen por reacción de halohidrinas o dihalohidrinas con alquilen- o polialquilen-poliaminas o -iminas, como, por ejemplo, los productos de reacción de epíclorohidrina con dietilentriamina, dipropilentriamina o trietilentetramina y respectivamente con polietileniminas.
5. Productos de reacción básicos de esta índole están descritos, por ejemplo, en la DT-AS 1.010.736. Otras resinas de epóxido básicas son los precondensados epoxidados de poliaminas alifáticas con poliepóxidos, los cuales están descritos, por ejemplo, en la patente norteamericana n° 3.346.519.
10. En concepto de polimerizados básicos portadores de nitrógeno son aptas también las poliamidas básicas que se preparan por condensación de ácidos carboxílicos dibásicos portadores de 2 a 10 átomos de carbono (por ejemplo, el ácido adípico) o sus derivados funcionales (como, por ejemplo, ésteres, amidas o anhídridos) con poliaminas, y en particular polialquilenpoliaminas; como las que se describen, por ejemplo, en la patente norteamericana 2.882.185.
15. Tienen también interés como polimerizados básicos las poliamidopoliaminas que se obtienen por reacción
- 20.
- 25.

- de ácidos grasos polimerizados (de preferencia dimerizados hasta trimerizados) con poliaminas, de conveniencia en relación tal que la resina poliamídica resultante tenga
5. un coeficiente de amina en la escala de unos 200 a 650 mg de hidróxido potásico por gramo de poliamidopoliamina.

- Las poliamidas básicas metilolables pueden ser igualmente productos de la condensación de ácidos grasos poliméricos con poliaminas, tales como los que
10. se describen en las patentes británicas n° 726.570 y n° 847.028, los cuales productos pueden hacerse reaccionar con resinas de epóxido que se originan por reacción de fenoles polivalentes con halohidrinias polifuncionales y/o glicerinodichlorohidrina y que están descritas en las patentes
15. norteamericanas 2.585.115 y 2.589.245.

- Otras resinas de poliamida básica metilolables son, por ejemplo, los productos obtenidos por reacción de halohidrinias (por ejemplo, epiclorohidrina) con aminopoliamidas a base de polialquilenaminas y ácidos
20. dicarboxílicos alifáticos de 2 a 10 átomos de carbono, como los que se describen, por ejemplo, en la patente norteamericana 3.311.594.

- Resinas de poliamida apropiadas que pueden emplearse para la preparación de los materiales de celulosa modificados catiónicamente están descritas también
25. en las patentes británicas 726.570, 810.348, 811.797, 847.028, 865.656 y 1.108.558, por ejemplo.

También pueden emplearse en la preparación de los materiales de celulosa modificados catiónicamente las poliamidas básicas obtenidas por polimerización de condensación a temperaturas altas a partir de una mezcla de reacción que contenga ácidos grasos poliméricos (preparados según las patentes británicas 878.985 y 841.544), ácidos grasos monoméricos y polialquilenpoliaminas inferiores.

5.

Otros polímeros básicos son los polímeros de una alquilenimina de 2 a 4 átomos de carbono que presentan un peso molecular medio de 500 a 200.000 (preferentemente, de 10.000 a 40.000) y a lo menos un grupo de metilolamida. Estos polímeros tienen normalmente una viscosidad Brookfield de 500 a 20.000 centipoises a 20° C. En concepto de alquileniminas son aptas en particular la etilenimina, la propilenimina, la 1,2-butilenimina y la 2,3-butilenimina. De todas las alquileniminas se prefiere la etilenimina. El grupo de metilolamida puede introducirse, por ejemplo, mediante reacción de la polialquilenimina con cloroacetamida y metilolación ulterior.

10.

15.

20.

Polimerizados ventajosos que pueden utilizarse para la modificación de la celulosa son también los polímeros catiónicos con agrupaciones de 2-vinil-1-cicloamidin-propionamida metiloladas o glicoladas con glioxal. Estas últimas están descritas en la patente norteamericana n° 3.772.259, por ejemplo.

25.

Son aptos además como polímeros básicos los polímeros de adición y copolímeros portadores de grupos de N-metilolamida, como, por ejemplo, los copolímeros, eventualmente cuaternizados, a base de imidas de ácido

5. maleico substituídas básicamente, ésteres de ácido acrílico, acrilamidas y asimismo vinilpiridina y comonómeros insaturados etilénicamente. Como ejemplos de comonómeros apropiados cabe señalar:

10. los ésteres alquílicos de ácido acrílico o metacrílico con 1 a 12 átomos de carbono en el radical alquílico, el cual pueda estar aún substituído ulteriormente, sobre todo por grupos de hidroxilo; como el éster metílico, etílico, β -hidroxiético, n-butílico y n-dodecílico de ácido acrílico o metacrílico; el ácido (met)acrílico, la (met)acrilamida;
15. el (met)acrilonitrilo; los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos que presentan de 1 a 12 átomos de carbono o las mezclas de tales ácidos carboxílicos, como el vinilacetato, el vinilformiato, el vinilbutirato o el éster vinílico de una mezcla de ácidos carboxílicos de
20. 9 a 11 átomos de carbono; vinilbencenos, como el estireno, el cloroestireno y el metilestireno; y ésteres monoalquílicos y amidas monoalquílicas de ácido maleico.

- Asimismo son aptos los productos poliméricos, portadores de grupos N-metilolamídicos, que se originan
25. de la reacción de α, ω -dihalogen alcanos o bis-clorometileno aromáticos con compuestos amínicos, como, por ejemplo,

dialquilaminas y poliaminas peralquiladas, en especial diaminas.

5. Por lo demás, para la modificación de los materiales de celulosa pueden utilizarse polimerizados básicos que presenten agrupaciones de urea, uretano, amidina o guanidina N-metiloladas.

10. Para la modificación catiónica de los materiales de celulosa sirven con ventaja las monoaminas o poliaminas y monoiminas y poliiminas acíclicas y cíclicas o las sales amónicocuaternarias de estas aminas e iminas que presenten en cada caso un grupo de N-metilolamida a lo menos. El grupo de metilolamida está capacitado para reaccionar con los grupos hidroxílicos de la celulosa y en consecuencia el compuesto básico está unido a la
15. porción de celulosa por medio de la agrupación de la fórmula (2) o (3).

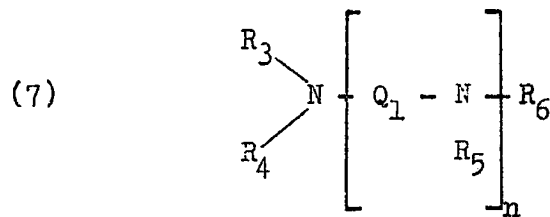
20. Es muy ventajoso que los materiales de celulosa se modifiquen catiónicamente con un compuesto amínico que presente a lo menos un grupo amínico y a lo menos un grupo de N-metilolamida (en particular, de N-metilolcarbonamida), eventualmente eterificado por alcoxilo de C_1-C_4 . Tales compuestos amínicos se pueden derivar ventajosamente de monoaminas o poliaminas alifáticas o de heterociclos de nitrógeno hidrogenados (por ejemplo, de pirrolidina,
25. piperidina, pipercolinas, morfolina o piperacinas), pero especialmente de un compuesto monoamínico que presente un solo grupo de metilolamida.

- Se prefieren especialmente los compuestos metilólicos de la fórmula (5) que presentan únicamente una sola agrupación de la fórmula (6). En estos compuestos metilólicos, R_1 y R_2 son ambos de conveniencia alquilo inferior o alcoxilo inferior-alquilo inferior o bien forman, junto con el átomo común de nitrógeno, un radical morfolínico. Pero R_1 y R_2 son preferentemente alquilo inferior, Y es preferentemente hidrógeno y R" es en particular hidrógeno.
- 5.
10. Tales compuestos metilólicos de la fórmula (5) pueden obtenerse por reacción de un compuesto amínico con una amida de un ácido carboxílico alifático 1,2-insaturado o una haloacetamida y metilolación con formaldehído o con un donador de formaldehído (como, por ejemplo, paraformaldehído o trioxano) del producto de la reacción. Al mismo tiempo son aptas en particular como monoaminas las monoalquil- o dialquil-aminas de 1 a 4 átomos de carbono en cada radical alquílico o las alcanolaminas de C_2-C_4 , eventualmente alcoxiladas, que
- 15.
20. tienen 1 a 4 átomos de carbono en el eventual radical alcofílico; y como amidas, la acrilamida, la diamida de ácido maleico o la cloroacetamida.

- Los materiales de celulosa modificados catiónicamente que se prefieren pueden obtenerse si la modificación se efectúa con compuestos poliamínicos que presenten
- 25.
- a lo menos un grupo de N-metilolcarbonamida y que se deri-

ven, por ejemplo, de alquilenpoliaminas o de diacinas hidrogenadas, en particular de una N,N-dialquil-etilendiamina, N,N-dialquil-propilendiamina o piperacina. Son aptos especialmente los compuestos poliamínicos de la fórmula general

5.



en la que

10. Q_1 significa una cadena de alquileno o de alquileno alquil-sustituído de 8 átomos de carbono a lo sumo, de preferencia alquileno de C_2-C_3 ,

R_3, R_4, R_5 y R_6

15.

significan, independientemente uno de otro, hidrógeno, alquilo inferior (sustituído eventualmente por hidroxilo, ciano, halógeno o alcoxilo inferior), cicloalquilo, bencilo o el grupo de la fórmula (6) o bien

20.

R_3 y R_4 junto con el átomo de nitrógeno que los une

forman un radical heterocíclico de 5 ó 6 miembros del tipo, por ejemplo, que se ha indicado antes para R_1 y R_2 o bien

en el caso de ser $n = 1$,

25.

R_4 y R_5 junto con la agrupación $>N-Q_1-N<$ que los une significan también un radical heterocíclico divalente, en particular un anillo piperacínico,

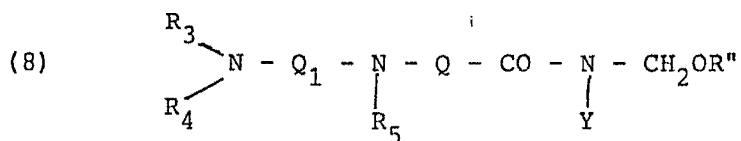
n significa 1 a 1000, preferentemente 1 a 4 y en especial 1 y uno a lo menos de los símbolos

R_3, R_4, R_5 y R_6

5. representa el grupo de la fórmula (6); y en el caso de ser \underline{n} más de 1, cada uno de los símbolos

10. R_5 significa, independientemente de los otros, hidrógeno, alquilo inferior (eventualmente substituído por hidroxilo, ciano, halógeno o alcoxilo inferior), cicloalquilo, bencilo o el grupo de la fórmula (6) o bien cada uno o algunos de los símbolos R_5 , junto con el símbolo R_5 vecino y la agrupación $\geq N-Q_1-N \leq$ que los une, pueden representar -ambién un radical heterocíclico divalente, en particular un anillo piperacínico.

15. De los compuestos poliamínicos de la fórmula (7) se prefieren aquellos en los que \underline{n} es 1 y que corresponden a los compuestos diamínicos siguientes, de la fórmula

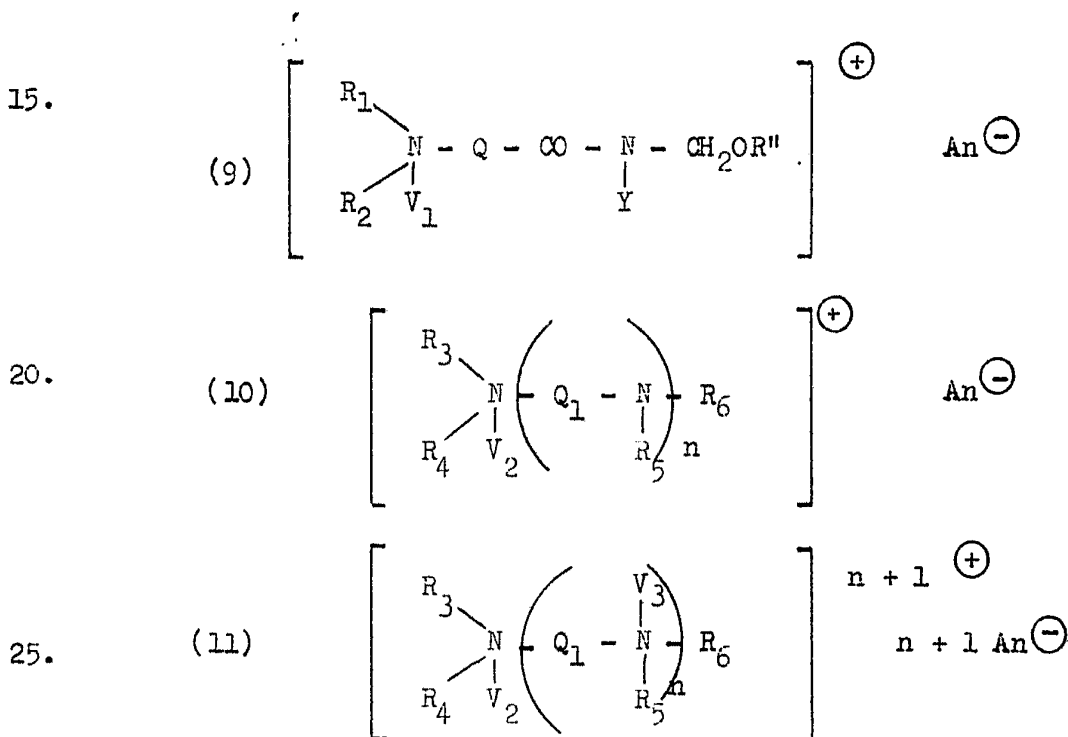


en la que

25. $R_3, R_4, R_5, R'', Q, Q_1$ e Y tienen el mismo significado que antes.

Se prefieren aquí especialmente los compuestos diamínicos de la fórmula (8) en que R_3 y R_4 significan ambos alquilo inferior y R_5 significa el grupo de la fórmula (6); o bien R_4 y R_5 junto con la agrupación $>N-Q_1-N<$ que los une significan un anillo piperacínico, mientras que R_3 significa el grupo de la fórmula (6), Q significa alquileno de C_1-C_3 , Q_1 significa etileno o propileno e Y significa hidrógeno.

Para la modificación de los materiales de celulosa tienen interés práctico especial los compuestos metilolamídicos que presentan a lo menos un grupo de onio, particularmente un grupo de amonio cuaternario. Dichas sales de amonio corresponden con ventaja a las fórmulas (9), (10) y (11) siguientes:



donde

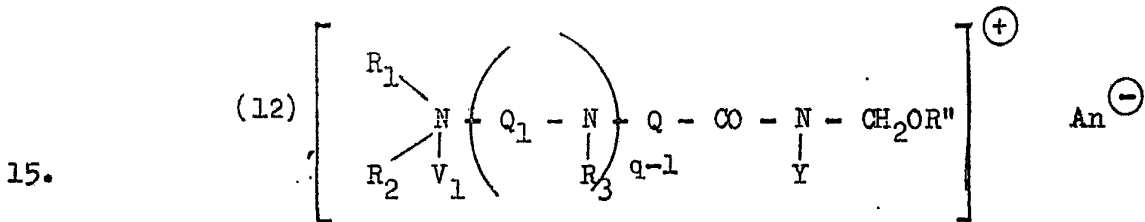
- V_1, V_2 y V_3
significan, independientemente uno de otro, hidrógeno, alquilo inferior (substituído eventualmente por halógeno, ciano, hidroxilo o alcoxilo inferior) o bencilo o el grupo de la fórmula (6),
- 5.
- R_1, R_2 y V_1 o R_3, R_4 y V_2
junto con el átomo de nitrógeno que los une significan un anillo piridínico (eventualmente substituído por alquilo inferior),
- 10.
- An \ominus significa el anión de un ácido orgánico o inorgánico y
- $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R'', Q, Q_1, Y$ y \underline{n}
tienen el significado que se les ha asignado para las fórmulas (7) y (8), además de que uno a lo menos de los símbolos
- 15.
- R_3, R_4, R_5, R_6, V_2 y V_3
denota el grupo de la fórmula (6) y, en el caso de ser \underline{n} más de 1, cada símbolo R_5 o cada símbolo V_3 , independientemente uno de otro, significan hidrógeno, alquilo inferior (substituído eventualmente por halógeno, ciano, hidroxilo o alcoxilo inferior), bencilo o el grupo de la fórmula (6) o bien cada uno de los símbolos R_5 o algunos símbolos R_5 , junto
- 20.
- 25.

con el símbolo R_5 vecino y con la agrupación común $>N-Q_1-N<$, pueden designar también un radical heterocíclico divalente, en particular un anillo piperacínico.

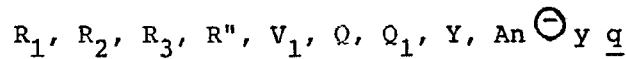
5. Los compuestos de la fórmula (11) pueden también estar cuaternizados con V_3 sólo parcialmente en las unidades periódicas de la fórmula $-Q_1-N-$.



10. De los compuestos amónicos cuaternarios de las fórmulas (9), (10) y (11) se prefieren las sales amónicas cuaternarias de la fórmula (12)

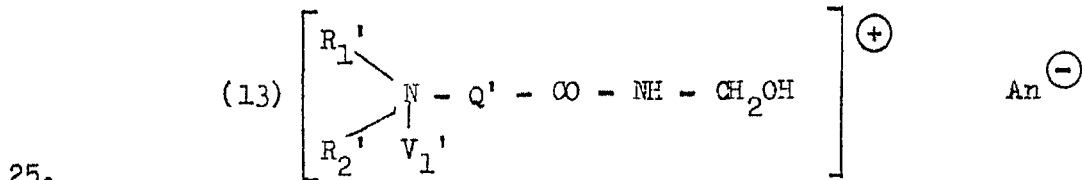


en la que

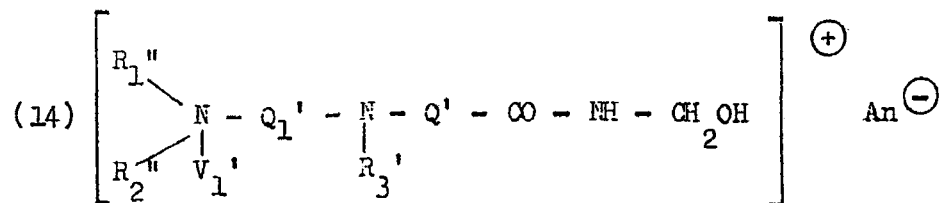


tienen el mismo significado que antes.

20. Se prefieren asimismo especialmente las sales amónicas de la fórmula



o de la fórmula



donde

R_1' , R_2' , V_1' , R_1'' y R_2''

significan cada uno alquilo inferior o bien

R_1' y R_2' junto con el átomo de nitrógeno que los une

5.

significan un anillo morfolínico,

R_3' significa hidrógeno o el grupo de la fórmula

$-Q''-CO-NH-CH_2OH$,

Q' y Q_1' significan, independientemente uno de otro,

cada uno metileno o propileno y

10.

Q'' significa alquileo de C_1-C_3 ,

mientras que

An^{\ominus} tiene el mismo significado que antes.

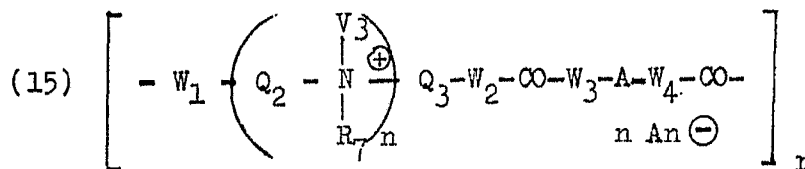
Igualmente pueden utilizarse para la modifica-

ción de los materiales de celulosa los compuestos polimé-

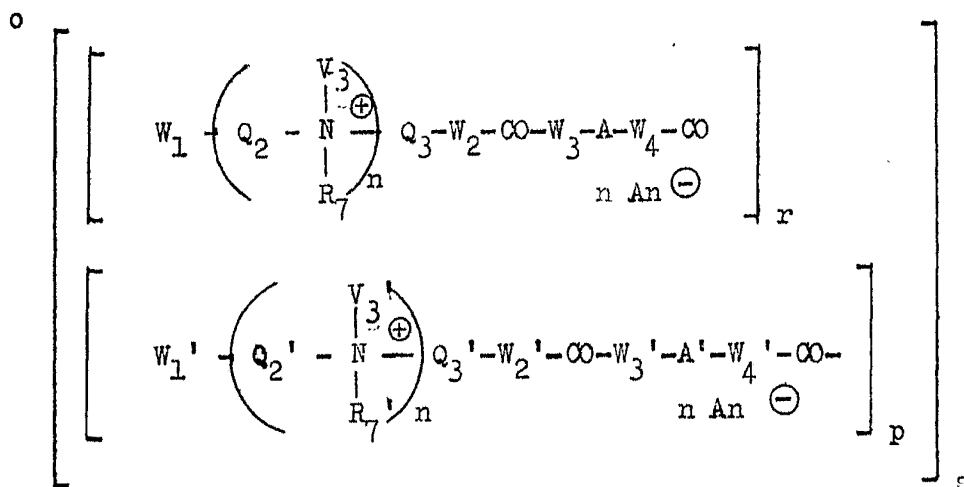
15.

ricos, cuaternizados, de la fórmula (15) o los copolímeros

de bloque de la fórmula (16)



20.



25.

que también pueden estar cuaternizados sólo parcialmente.

51. En las fórmulas (15) y (16), Q_2 , Q_3 , Q_2' y Q_3' significan, independientemente uno de otro, una cadena de alquileo o de alquileo alquil-sustituido de 2 a 8 átomos de carbono y preferentemente de 2 a 4 átomos de carbono,

10. V_3 , R_7 , V_3' y R_7' significan, independientemente uno de otro, hidrógeno, alquilo inferior (sustituido eventualmente por halógeno, hidroxilo, ciano o alcoxilo inferior), bencilo o el grupo de la fórmula (6a) $-Q'-CO-N-CH_2-OR''$,
 \downarrow
 Y

Q' significa metileno o propileno,

W_1 , W_2 , W_1' y W_2' significan, independientemente uno de otro, cada uno el enlace directo, oxígeno o el grupo $>N-Y'$,

15. W_3 , W_4 , W_3' y W_4' significan cada uno, independientemente uno de otro, el enlace directo o $-NH-$,

$-CO-A-CO-$ y $-CO-A'-CO-$ significan cada uno el radical de un ácido carboxílico polibásico, en particular el radical de un ácido dicarboxílico alifático saturado o insaturado o el radical de un ácido dicarboxílico aromático, como el ácido tere- o iso-ftálico o el ácido naftalin-2,6-dicarboxílico,

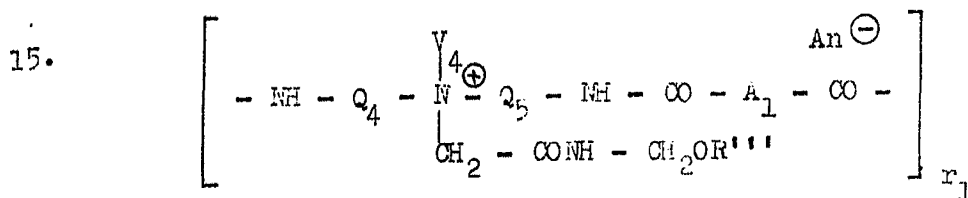
\underline{r} y \underline{p} significan 1 a 1000,

\underline{s} significa 1 a 10 y

25. \underline{n} , An^\ominus , R'' e Y tienen el mismo significado que antes, además de que uno a lo menos de los símbolos V_3 , R_7 , V_3' ,

5. R_7' e Y denota el grupo de la fórmula (6a) y, en el caso de ser n más de 1, cada uno de los símbolos R_7 o V_3 y cada uno de los símbolos R_7' o V_3' significa, independientemente uno de otro, hidrógeno, alquilo inferior (eventualmente substituído por halógeno, ciano, hidroxilo o alquilo inferior), bencilo o el grupo de la fórmula (6a) o bien cada uno o algunos de los símbolos R_7 y R_7' junto con el símbolo R_7 o respectivamente R_7' vecino y con la agrupación $>N-Q_2-N<$ y $>N-Q_2'-N<$ que los uno pueden significar un radical heterocíclico divalente, en particular un anillo piperacínico.
- 10.

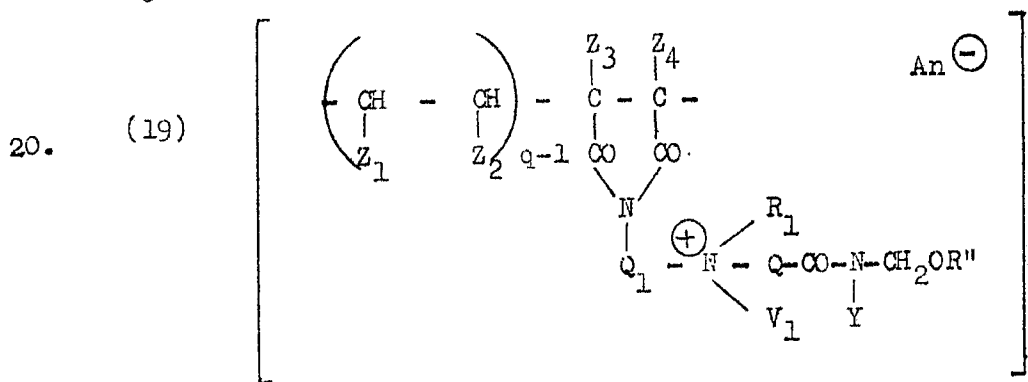
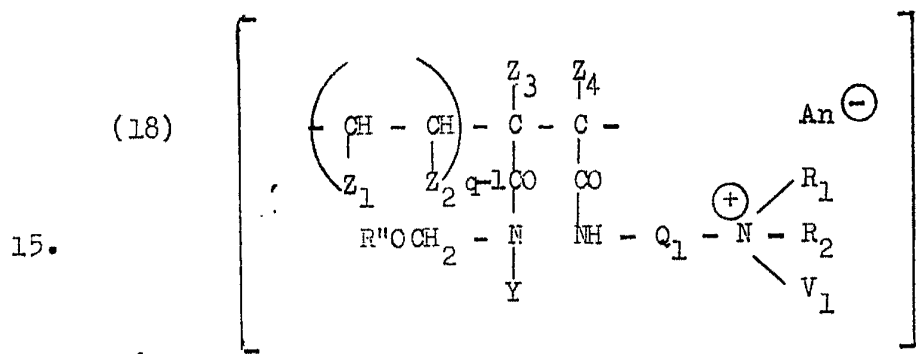
De los compuestos poliméricos cuaternizados de la fórmula (15) se prefieren especialmente los que corresponden a la fórmula (16)



en la que

20. Q_4 y Q_5 significan cada uno alquileo de C_2-C_4 ,
 R''' significa hidrógeno o metilo,
 V_4 significa alquilo inferior,
 A_1 significa el radical de un ácido dicarboxílico alifático de C_2-C_4 , en particular alquileo de C_2-C_4 ,
25. r_1 significa 2 a 100 y
 An^{\ominus} tiene el mismo significado que antes.

Son aptos además como polimerizados básicos para la modificación catiónica de los materiales de celulosa los polimerizados de adición y copolimerizados de adición; por ejemplo, los polimerizados, eventualmente cuaternizados, a base de amidas o imidas de ácido maleico N-substituídas o los copolimerizados a base de imidas de ácido maleico N-substituídas y monómeros insaturados etilénicamente (como el estireno). Tales polimerizados y copolimerizados presentan por ejemplo en la molécula unidades periódicas de las fórmulas (18) y (19)



en las que de los símbolos

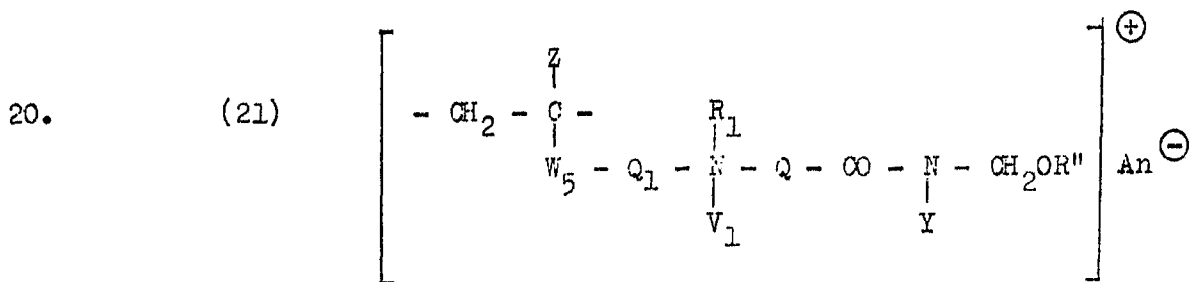
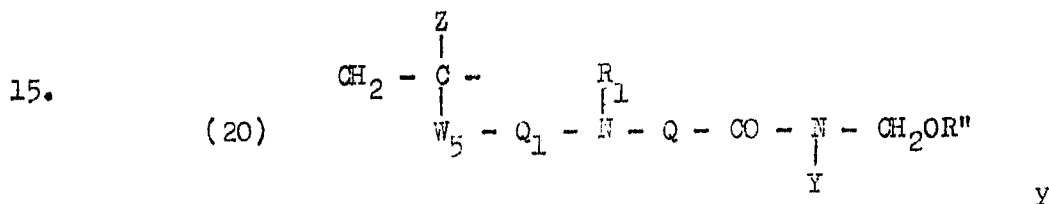
Z_1 y Z_2 uno significa hidrógeno y el otro significa hidrógeno, alquilo inferior, ciano, carboxilo o carbamóilo,

5. Z_3 y Z_4 significan, independientemente uno de otro, hidrógeno o alquilo inferior,

q significa 1 o, de preferencia, 2 y

$R_1, R_2, R'', V_1, Q, Q_1, Y$ y An^{\ominus} tienen el mismo significado que antes.

10. Otros polimerizados ventajosos de monómeros insaturados etilénicamente presentan unidades periódicas de las fórmulas (20) y (21)



donde

25. W_5 significa oxígeno, $-\text{COO}-$ o $-\text{CON}-$,

Z y Z' significan cada uno hidrógeno o alquilo inferior (como, por ejemplo, metilo) y

Q, Q₁, R₁, R'', V₁, Y y An \ominus

tienen el mismo significado que antes.

Las unidades periódicas de las fórmulas (20) y (21) pueden estar incluidas también en copolimerizados con otros compuestos de vinilo; por ejemplo, los comómeros insaturados etilénicamente que se han citado antes.

- 5.
- Alquilo inferior y alcoxilo inferior constituyen normalmente, en la definición de los radicales de los compuestos de las fórmulas (5) a (17) que entran en cuenta para la modificación de los materiales de celulosa y de las unidades periódicas de las fórmulas (18) a (21), grupos que presentan 1 a 5, y particularmente 1 a 3, átomos de carbono, como, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, butilo secundario o amilo y respectivamente metoxilo, etoxilo o isopropoxilo. Halógeno en asociación con todos los sustituyentes anteriores expresa, por ejemplo, flúor, bromo o, de preferencia, cloro.
- 10.
- 15.

- 20.
- La modificación catiónica se realiza normalmente por tratamiento (por ejemplo, impregnación) de los materiales de celulosa con el compuesto de metilol catiónico o sus mezclas de formación, en un medio ácido (por ejemplo, con pH de 2 a 6), y termofijación de los materiales de celulosa tratados, de conveniencia a temperaturas entre 20 y 200° C (preferentemente, 50 a 150° C), y ello hasta la sequedad del producto. También pueden
- 25.

utilizarse para la modificación de la celulosa mezclas de los compuestos metilólicos básicos. En ocasiones puede emplearse para la fijación un catalizador. En concepto de catalizadores son aptos, por ejemplo, el rodaniuro de amonio, el cloruro de amonio, el hidroortofosfato de amonio, el cloruro de magnesio, el nitrato de zinc, el ácido maleico, el ácido tartárico o el ácido cítrico.

Los compuestos de metilol catiónicos pueden también estar eterificados con un alcohol de 4 átomos de carbono a lo sumo; por ejemplo, con etanol, propanol, butanol o, en particular, metanol.

Los materiales de celulosa modificados catiónicamente contienen normalmente 0,4 % en peso a lo menos, y preferentemente de 0,7 a 1,5 % en peso, de nitrógeno básico. El contenido total de nitrógeno, que comprende también el amidonitrógeno, asciende convenientemente a 0,6 % en peso a lo menos, y preferentemente a 0,8 - 3 % en peso.

En ocasiones pueden emplearse conjuntamente como componentes de la reacción precondensados aminoplásticos que carezcan de grupos básicos como son, por ejemplo, los grupos amínicos primarios, secundarios o terciarios o los grupos amónicos cuaternarios.

Por precondensados aminoplásticos se entienden productos de adición de formaldehído a compuestos de nitrógeno metilolables como, por ejemplo, los compuestos de urea o tiourea o las 1,3,5-aminotriacinas.

Compuestos de urea o tiourea apropiados son, por ejemplo, la urea, la tiourea, las ureas substituídas (como las alquil- o aril-ureas), las alquilen-ureas y -diureas (como la etilenurea, la propilenurea, la dihidroxi-etilenurea, la hidroxipropilenurea y la acetilendiurea), la diciandiamida, la diciandiamidina, las uronas y las hexahidropirimidonas.

En calidad de 1,3,5-aminotriacinas cabe citar, por ejemplo: la melamina y las melaminas N-substituídas (como la N-butilmelamina y las N-trihalogenmetilmelaminas), las triazonas, la ammelina, las guanaminas (como, por ejemplo, la benzoguanamina, las acetoguanaminas y las diguanaminas) y asimismo las guanidinas, que pueden ponerse en forma hidrosoluble por conversi3n en las sales am3nicas respectivas.

En calidad de precondensados aminoplásticos entran en cuenta preferentemente los compuestos metil3licos de las ureas y 1,3,5-aminotriacinas citadas. De estos compuestos cabe destacar principalmente las N-metilolureas y las N-metilolmelaminas. Tambi3n pueden emplearse 3teres parciales de dichos compuestos metil3licos, por ejemplo con alcanoles de 1 a 4 3tomos de carbono, como metanol, etanol, n-propanol o n-butanol.

En el caso de los materiales portadores de celulosa utilizables para la modificaci3n cati3nica se trata de celulosa sulf3tica de pino blanqueada o sin

- blanquear, celulosa kraft, papel, productos de cartón, maculatura, fibras textiles a base de algodón, viscosilla, yute, ramio, cáñamo, lino y viscosa y asimismo de turba, aserrín, virutas de aserradero, fibras de
5. madera, harina de madera, harina de corcho, corteza de árbol o desechos de cereales. Estos materiales celulósicos se ponen de conveniencia en forma apropiada para el tratamiento con el compuesto metilólico, convirtiéndolos, por ejemplo, en una suspensión de fibras. La celu-
10. losa puede hallarse también en forma de granulado, de papel de filtro, de papel secante o de pasta de papel.

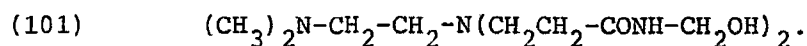
- Si se desea, el material de adsorción utilizable según este invento puede mezclarse con polvo de carbón activado y/o otros agentes conocidos como auxilia-
15. res de la filtración; por ejemplo, con turba, kieselgur o tierra de diatomáceas. En este caso el carbón activado se añade a los materiales de adsorción en cantidades de 2 a 95 % en peso, y preferentemente de 10 a 70 % en peso, respecto al peso total del material de adsorción.

20. En las formulaciones para la preparación y los ejemplos que siguen, los porcentajes son porcentajes en peso.

FORMULACIONES PARA LA PREPARACIÓN
=====

25. A. a) Se disuelven en 93 cc de agua 115 g de un aducto obtenido por adición de 2 moles de acrilamida a

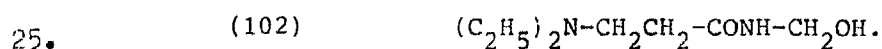
5. 1 mol de N,N-dimetiletildiamina y se deja reaccionar la solución, a temperatura de 0 a 10° C, con 85 cc de una solución de formaldehído al 35,1 % hasta que el contenido de formaldehído libre es de 0,7 %. Se obtienen 293 g de una solución acuosa al 50 % del compuesto dimetilólico de la fórmula



10. Luego se diluye la solución con 1172 g de agua y se la ajusta a pH 3 con ácido clorhídrico concentrado.

15. b) Con la solución ácida preparada según a) se empapan 9,1 g de papel de filtro (peso superficial: 100 g/m²), de modo que éste absorba 25,7 g de la solución ácida. Se condensa a 105 - 110° C, durante 10 minutos, el papel impregnado y se le lava con agua. El contenido de nitrógeno de este agente de adsorción es de 2,15 %.

20. B. a) Se disuelven en 35,4 g de agua 43,2 g de un aducto obtenido por adición de 1 mol de dietilamina a 1 mol de acrilamida y, con adición de 0,1 g de hidróxido sódico, se meitlola a 50 - 60° C durante 5 horas con 25,8 g de una solución al 35 % de formaldehído. Se obtiene una solución al 50 %, amarillenta, de un compuesto metilólico de la fórmula

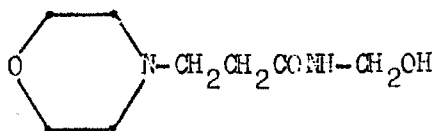


Se diluye luego esta solución con 417,5 g de agua y se la ajusta a pH 3 con ácido clorhídrico concentrado.

5. b) Con la solución ácida preparada según a) se empapan 9,5 g de papel de filtro de modo que éste absorba 30,4 g de la solución ácida. Se condensa a 110° C durante 10 minutos el papel impregnado y se le lava con agua. El contenido de nitrógeno de este material de adsorción es de 2,07 %.
10. C. a) Se introducen en una suspensión de 18 g de paraformaldehído y 0,2 g de hidróxido sódico en 80 cc de etanol 63,2 g de un aducto obtenido por adición de acrilamida a morfolina. Luego se calienta la mezcla reaccional hasta 50° C y, agitando, se la deja reaccionar durante 5
15. horas, hasta que se forma una solución incolora, límpida. Se diluye la solución con 550 cc de etanol y se la enfría hasta -50° C con hielo seco. Se obtienen 29 g de un compuesto metilólico cristalino de la fórmula

20.

(103)



con punto de fusión de 92-93° C.

25. b) Con una solución acuosa al 10 % del compuesto metilólico de la fórmula (103), ajustada a pH 3, se empapan 9,3 g de papel de filtro de modo que éste absorba

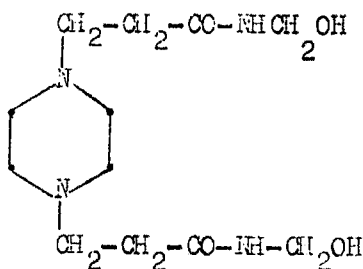
33,3 g de la solución ácida. Se condensa el papel a 110° C durante 10 minutos y se le lava con agua. El contenido de nitrógeno de este material de adsorción es de 1,6 %.

5. D. a) Se disuelven en 313 cc de agua 68,5 g de un aducto (punto de fusión: 236-237° C) obtenido por adición de 2 moles de acrilamida a 1 mol de piperacina y, con adición de 0,1 g de hidróxido sódico, se metilola a 50-60° C durante 5 horas con 51,3 g de una solución al 35,1 % de formaldehído. Se forma una solución límpida, la cual
10. presenta un contenido de formaldehído de 0,09 %. Se evapora luego esta solución por completo y se recristaliza el residuo a partir de una mezcla de etanol y metanol (1:1).

Se obtienen 27 g de un compuesto metilólico de la fórmula

15.

(104)

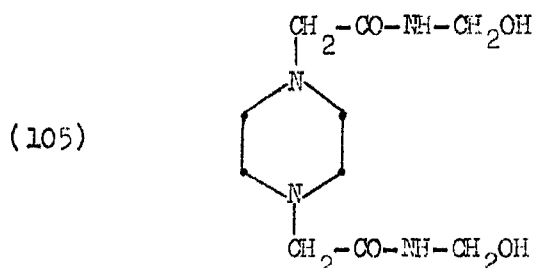


20.

con punto de fusión de 151-153° C.

b) Con una solución acuosa al 10 % del compuesto metilólico de la fórmula (104), ajustada a pH 3 con ácido clorhídrico concentrado, se empapan 9,6 g de papel de filtro de modo que éste absorba 34,6 g de la solución
25. ácida. Se condensa a 110° C durante 10 minutos el papel tratado y se le lava con agua. El contenido de nitrógeno del material de adsorción obtenido es de 2,52 %.

5. E. a) Se disuelven en 315 cc de agua 50 g del producto (punto de fusión: 278-282° C) obtenido por reacción de piperacina y cloroacetamida y, con adición de 0,1 g de hidróxido sódico, se metilola con 42,8 g de una solución al 35,1 % de formaldehído. La solución resultante, que contiene el compuesto metilólico de la fórmula

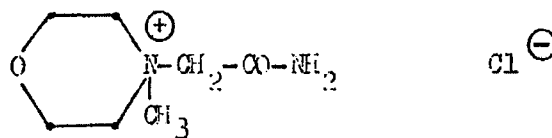


10.

se diluye con 242 cc de agua y se ajusta a pH 3 con ácido clorhídrico concentrado.

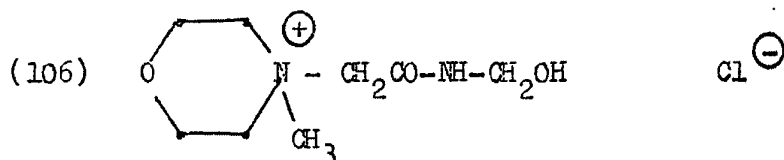
15. b) Con la solución ácida preparada según a) del compuesto metilólico de la fórmula (105) se empapan 9,4 g de papel de filtro de manera que éste absorba 33,7 g de la solución. Se condensa a 120° C durante 10 minutos el papel impregnado y se le lava con agua. El contenido de nitrógeno de este material de adsorción es de 2,4 %.

20. F. a) Se disuelven en 110 cc de agua 22,6 g del compuesto de morfolinio de la fórmula



25. y, con adición de 0,05 g de hidróxido sódico, se metilola a 50-55° C durante 5 horas con 9,6 g de una solución al

36,5 % de formaldehído, para obtener un compuesto metiló-
lico de la fórmula

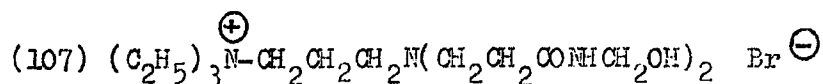


5.

A continuación se diluye con 118 cc de agua la solución
obtenida y se la ajusta a pH 3 con ácido clorhídrico con-
centrado.

10. b) Con la solución ácida preparada según a) del
compuesto metilólico de la fórmula (106) se empapan 9,4 g
de papel de filtro de manera que éste absorba 34,9 g de la
solución, Se condensa a 140° C durante 10 minutos el papel
impregnado y se le lava con agua. El contenido de nitrógeno
del material de adsorción resultante es de 0,8 %.

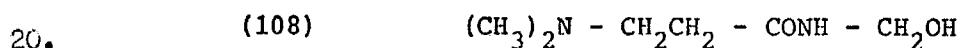
15. G. a) Se disuelven en 150 cc de etanol 27, 2 g del
aducto obtenido por adición de 2 moles de acrilamida a
1 mol de N,N-dietilaminopropilamina y se cuaterniza a 60-70°
C durante 5 horas con 11 g de bromuro de etilo. Luego se
evapora a 50° C la solución resultante, lo que da 35,9 g
20. de compuesto amónico parcialmente cuaternizado, en forma
de aceite espeso. Se disuelve el compuesto amónico en
185 cc de agua y, con adición de 0,05 g de hidróxido
sódico, se metilola a 50-60° C durante 5 horas con 16,4 g
de una solución al 36,5 % de formaldehído, para obtener
25. un compuesto metilólico de la fórmula



La solución de compuesto metilólico obtenida se diluye con 182 cc de agua y se ajusta a pH 3 con ácido clorhídrico concentrado.

5. b) Con la solución ácida preparada según a) se empapan 9,6 g de papel de filtro de modo que éste absorba 36,2 g de la solución. Se condensa a 130° C durante 10 minutos el papel impregnado y se le lava con agua. El contenido de nitrógeno de este material de adsorción es de 2,0 %.

10. H. a) Bajo refrigeración, se trata con 22,5 g de una solución al 36,9 % de ácido clorhídrico una solución de 34,9 g de 2-dimetilaminopropionamida en 22,5 cc de agua. Agitando a la temperatura del ambiente se añaden luego 30,4 g de una solución al 35,1 % de formaldehído y 20 cc de agua. Después de un período de reacción de 2 días a 25° C, la conversión de formaldehído es del 98 % de la teoría. Se obtiene una solución acuosa al 35 % de un compuesto metilólico de la fórmula

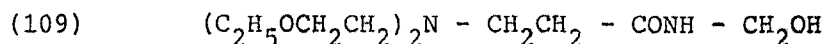


que se halla en un 80 % en forma de clorhidrato.

46 g de esta solución se ajustan a pH 4 con ácido clorhídrico al 18 % y se diluyen con 30 cc de agua.

b) Con la solución ácida preparada según a) se empapan 7,7 g de papel de filtro de modo que éste absorba 25,5 g de la solución ácida. Se condensa a 140° C durante 10 minutos el papel impregnado y luego se le lava con agua. Se obtienen 8,3 g de un agente de adsorción. El contenido de nitrógeno de este material de adsorción es de 2,0 %.

I. a) Se disuelven en 22,5 cc de agua 69,7 g de un producto de adición de bis-(2-etoxietil)-amina a acrilamida y, mientras se refrigera, se trata la solución con 22,5 g de ácido clorhídrico al 36,5 %. Luego se añaden, agitando y a 25° C, 15 cc de agua, 30,4 g de una solución al 33,5 % de formaldehído, 15 cc de agua y 30 cc de una solución 2 N de hidróxido sódico. Después de un período de reacción de 14 días a 25° C, la conversión de formaldehído es del 96 % de la teoría. Se obtienen 207 g de una solución acuosa al 38 % del compuesto metilólico de la fórmula



que en un 80 % se halla en forma de clorhidrato. Se ajusta esta solución a pH 4 con ácido clorhídrico diluido y se la diluye con agua hasta una solución al 20 %.

b) Con la solución ácida preparada según a) se impregna y condensa papel de filtro de la manera descrita en la formulación H, b), para obtener 8,3 g de un agente de adsorción. Después de lavar con agua, el contenido de nitrógeno de este material de adsorción es de 1,6 %.

5. J. a) Con agitación, se dejan reaccionar a 96-98° C durante 40 minutos 144 g de 2-dietilaminopropionamida, 90 g de paraformaldehído y 0,6 g de óxido de magnesio. Luego se enfría el producto de la reacción hasta 40° C y a continuación se le trata con agua. Se obtienen 430 g de solución al 47 % del compuesto metilólico de la fórmula

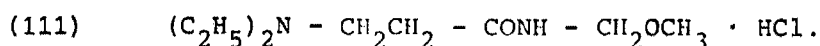


10. 33,4 g de esta solución se ajustan a pH 4 con ácido clorhídrico 5 N y se diluyen con agua hasta un peso de 80 g.

15. b) Con la solución ácida preparada según a) se impregna y se condensa papel de filtro de la manera descrita en la formulación H, b), para obtener 9,0 g de un agente de adsorción. Después de lavarlo con agua, el contenido de nitrógeno de este material de adsorción es de 2,5 %.

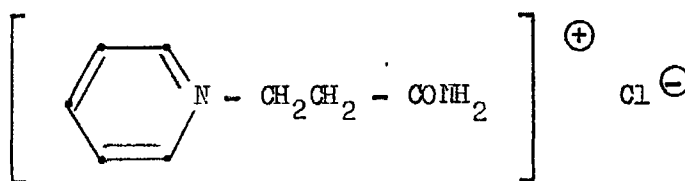
20. K. a) Se disuelven en 300 cc de benceno 144 g de 2-dietilaminopropionamida y se mezcla la solución con 31,2 g de paraformaldehído y 0,2 g de metilato sódico. Se deja reaccionar la mezcla con agitación durante 10 horas, a 45° C, y luego se añaden a la temperatura del ambiente 91,4 g de una solución al 36,9 % de ácido clorhídrico y 92 g de metanol. Se calienta despacio hasta ebullición la emulsión formada y se separa el agua por destilación aceotrópica. Luego se evapora el residuo, con lo cual se

25. obtienen 198 g de un compuesto de la fórmula

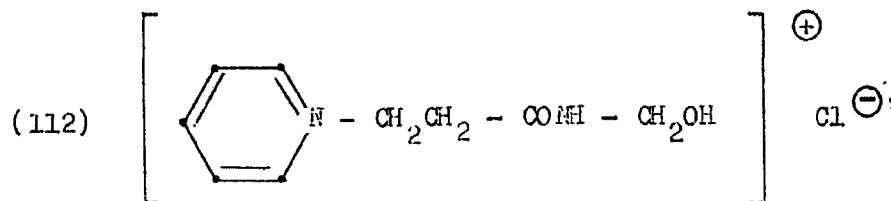


- b) Con una solución acuosa al 20 % del compuesto preparado según a) se impregna y condensa papel de filtro como en la formulación H, b), para obtener 8,7 g de un agente de adsorción. Después del lavado con agua, el contenido de nitrógeno de este material de adsorción es de 2,6 %.
- 5.

- L. a) Agitando y a 50° C se trata con 56 g de piridina una solución de 75,2 g de 2-cloropropionamida en 750 cc de dioxano. Se agita esta mezcla durante 18 horas a una temperatura de 100° C, se separa por filtración el precipitado originado al enfriar y se le recrystaliza de etanol. Se obtienen 65 g de un compuesto de la fórmula
- 10.



15. 28,9 g de este compuesto se disuelven en 60 cc de agua, se trata la solución con 15,8 g de una solución al 35,5 % de formaldehído y se la agita a la temperatura del ambiente durante 14 días. El pH de la mezcla reaccional se mantiene en 8 por adición de una solución 1 N de hidróxido sódico. La conversión de formaldehído es del 67 % de la teoría. Se obtienen 115 g de una solución al 29 % del compuesto metilólico de la fórmula
- 20.

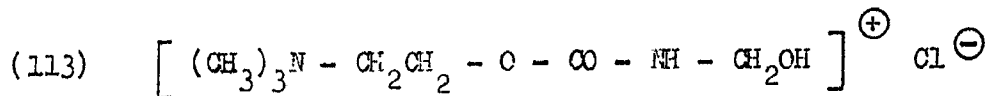


25.

Se ajusta esta solución a pH 4 con ácido clorhídrico y se la diluye con agua hasta formar una solución al 10 %.

5. b) Con la solución ácida preparada según a) se impregna y condensa papel de filtro de la manera descrita en la formulación H, b), para obtener 9,0 g de un agente de adsorción. Después del lavado con agua el contenido de nitrógeno de este material de adsorción es de 1,9 %.

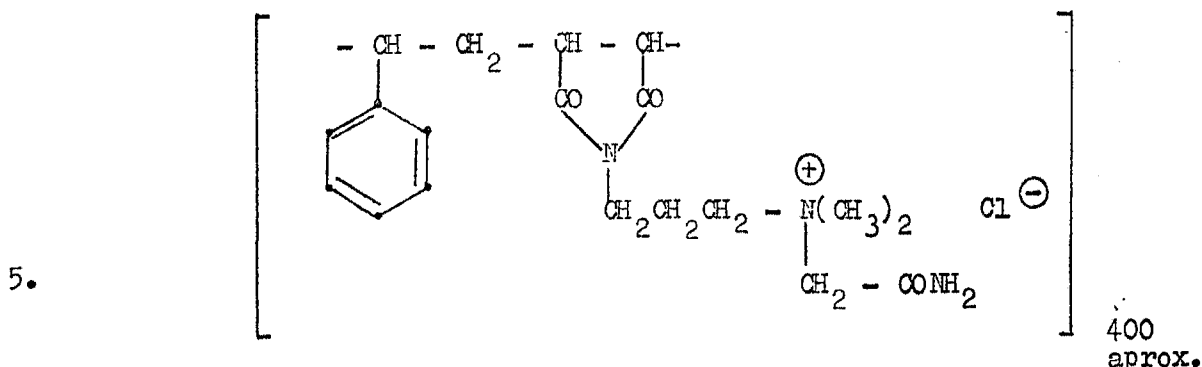
10. M. a) Se trata con 25 g de una solución al 36 % de formaldehído una solución de 45,7 g de cloruro de carba-
moilcolina en 150 cc de agua. Se agita esta mezcla durante 3 días a temperatura de 25° C mientras se mantiene el pH a 8,5 por adición de una solución 0,1 N de hidróxido sódico. La conversión de formaldehído es del 95 % de la teoría. Se obtiene una solución al 24 % de un compuesto metilólico de la fórmula



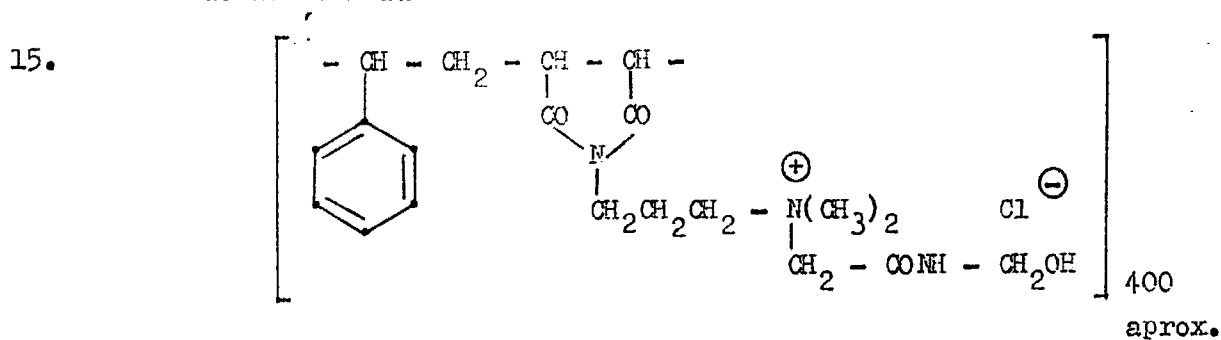
15. Se ajusta esta solución a pH 4 con ácido clorhídrico y se la diluye con agua hasta formar una solución al 10 %.

20. b) Con la solución ácida preparada según a) se impregnan 7,7 g de papel de manera que éste absorba 23 g de la solución. Se condensa a 170° C durante 5 minutos el papel impregnado y luego se le lava con agua. El contenido de nitrógeno de este material de adsorción es de 0,9 %.

N. a) Se disuelven en 80 cc de agua 20 g de un copolimerizado de la fórmula



y se mezcla la solución con 8,9 g de una solución de formaldehído al 35,5 %. Luego se calienta la mezcla reaccional hasta 55° C y se mantiene el pH entre 8 y 8,5 por adición de solución 1 N de hidróxido sódico. Después de un período de reacción de 17 horas, la conversión de formaldehído alcanza el 96 % de la teoría. Se obtienen 113 g de una solución al 20 %, límpida, del polimerizado metilolado de la fórmula

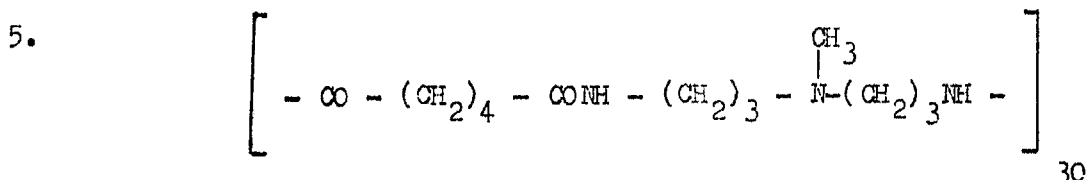


20. Se ajusta esta solución a pH 4 con ácido clorhídrico concentrado y se la diluye con agua hasta formar una solución al 10 %.

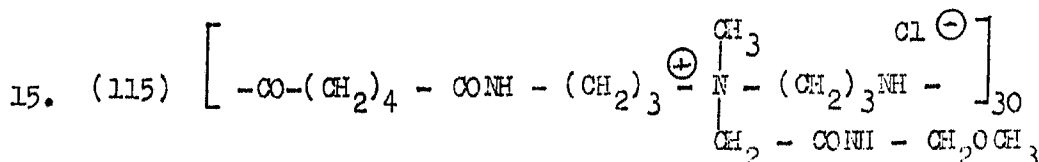
b) Con la solución ácida preparada según a) se impregnan y condensan de la manera descrita en la formulación H, b), 7,7 g de papel de filtro para obtener 10,0 g de un agente de adsorción. Después del lavado con agua,

el contenido de nitrógeno de este material de adsorción es de 2,1 %.

0. a) Se disuelven en 18 cc de dimetilformamida 25,5 g de un polimerizado de la fórmula



obtenido por condensación de éster dietílico de ácido adípico con 4-aza-4-metilheptametilendiamina. Agitando y a 70° C, se añaden a esta solución 12,3 g de N-metoximetil- α -cloroacetamida. Se sigue agitando la mezcla reaccional a 80-85° C durante 18 horas e incluso se la evapora. El residuo se disuelve en 147 cc de agua. Se obtiene una solución al 20 % de un polimerizado de la fórmula



Luego se ajusta esta solución a pH 4 con ácido clorhídrico concentrado y se la diluye con agua hasta formar una solución al 10 %.

20.

b) Se impregnan y se condensan de la manera que se ha descrito en la formulación H, b), 7,7 g de papel de filtro con la solución ácida preparada según a), para obtener 8,4 g de un agente de adsorción. Después del lavado

con agua el contenido de nitrógeno de este material de adsorción es de 1,8 %.

- P. a) Con una solución de la composición
5. 20 partes del compuesto metilólico de la fórmula (102),
4 partes de dimetilolmelamina y
76 partes de agua / ácido clorhídrico 5 N,
ajustada a pH 4, se impregnan 7,7 g de papel de filtro de manera que éste absorba 24,3 g de la solución. Se seca a 140° C durante 10 horas el papel impregnado y luego se le
10. acaba tal como está descrito en la formulación A, b). Se obtienen 9,4 g de un material de adsorción con un contenido de nitrógeno del 6 %.

Ejemplo 1

15. En una tina de aspadera se tiñen a 100° C durante 10 minutos 325 g de un tejido de tricot de algodón en un baño acuoso que, en relación al tejido, contiene 3 % del colorante reactivo azul C.I. 61.211 más 80 g/litro de cloruro sódico y 2 g/litro de sodio 3-nitrobencen-1-sulfónico. Se rebaja la temperatura hasta 75° C en un período
20. de 30 minutos y se añaden 20 g/litro de carbonato sódico y 3 cc/litro de solución de hidróxido sódico al 40 %. Luego se tiñe a 75° C durante 60 minutos y a continuación se suelta el baño residual, teñido de azul.

25. Se llena luego la tina de aspadera con 13 litros de agua desionizada, que ha sido ajustada a pH 6 con

ácido sulfúrico 1 N, y se calienta el baño a 55° C.

5. Se hace pasar el baño de lavado, durante 60 minutos y con velocidad de paso de 3 litros por minuto, por un dispositivo filtrante que está conectado en un circuito con la tina de aspadera.

El filtro se compone de una columna de adsorción de 10 cm de diámetro que contiene 30 g del agente de adsorción según la formulación A, b), en forma desfibrada.

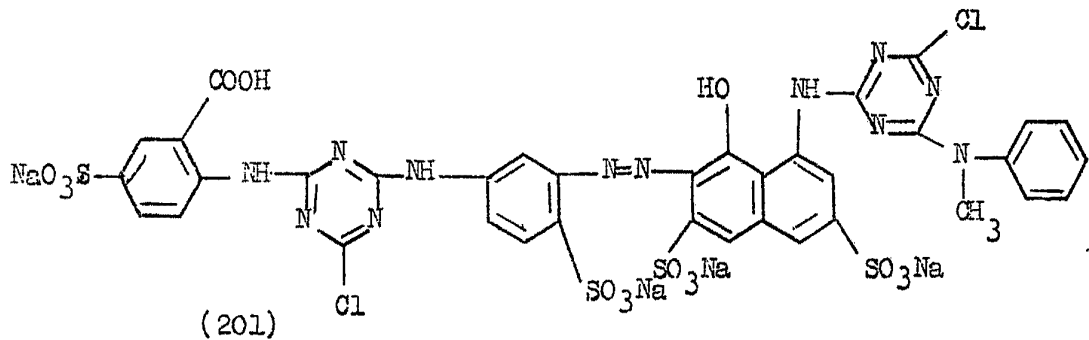
10. El pH del baño de lavado circulante se mantiene entre 5,5 y 6,5 por adición de solución 1 N de hidróxido sódico o de ácido sulfúrico 1 N.

15. La tintura así acabada es equiparable, respecto a resistencia al frote (en seco y en húmedo), resistencia al planchado en húmedo, resistencia al lavado, resistencia a la luz de xenón y matiz, a una tintura acabada de la manera convencional, o sea lavada con 5 baños separados de lavado y de enjuague.

20. De acuerdo con este procedimiento se ahorran sin embargo grandes cantidades de agua, de energía y de tiempo.

Ejemplo 2

25. En una tina de aspadera se tiñen a 75° C durante 45 minutos 100 kg de tricot de algodón, en una relación de líquido de 1:20, con un baño tintóreo que contiene 3 kg de un colorante de la fórmula



5. y 70 g/litro de cloruro sódico. Luego se fija el colorante a 75-80° C, durante una hora, por adición de 20 g/litro de carbonato sódico y 3 cc/litro de solución al 40 % de hidróxido sódico. A continuación se suelta el baño tintóreo por completo y se enjuaga una vez, en frío, el género teñido.
- 10.

- El acabado de la tintura se efectúa por circulación del baño siguiente de lavado, caliente a 80° C y mantenido a pH 5-6 por medio de ácido sulfúrico. Dicho baño se hace circular por 6 kg de un material de adsorción en forma de recortes (2 mm x 13 mm) dispuesto a modo de filtro y que ha sido preparado según la formulación K, b). La parte de filtro de la instalación empleada para tal fin se compone de dos cilindros de chapa perforados, de 65 cm de altura y 30 y 20 cm de diámetro respectivamente, dispuestos coaxilmente.
- 15.
- 20.

La frecuencia de circulación del baño es de 14 por segundo. A los 45 minutos, el baño de lavado, al comienzo intensamente coloreado, es prácticamente incoloro.

- La tintura así acabada es, en cuanto a las propiedades de solidez, como resistencia al lavado, al agua,
- 25.

- al sudor (alcalino o ácido), al frote (en seco y en húmedo) y a la luz de xenón, a una tintura convencional, o sea lavada con 7 baños separados de lavado y de enjuague, alternativamente fríos y calientes, aunque ésta aparece sin embargo más subida y brillante.
- 5.

Ejemplo 3

- En una tina de aspadera se tiñen a 100° C durante 10 minutos 325 g de un tejido de tricot de algodón en 13 litros de un baño acuoso que contiene, respecto al tejido, 3 % del colorante reactivo azul C.I. 61.211 más 80 g/litro de cloruro sódico y 2 g/litro de sodio 3-nitro-bencen-1-sulfónico. Se rebaja en un período de 30 minutos la temperatura hasta 75° C y se añaden 20 g/litro de carbonato sódico y 3 cc/litro de solución al 40 % de hidróxido sódico. Luego se tiñe a 75° C durante 60 minutos y a continuación se suelta el baño residual, teñido de azul.
- 10.
- 15.

Se llena entonces la tina de aspadera con 13 litros de agua, que ha sido ajustada a pH 6 con ácido sulfúrico 1 N, y se calienta el baño a 80° C.

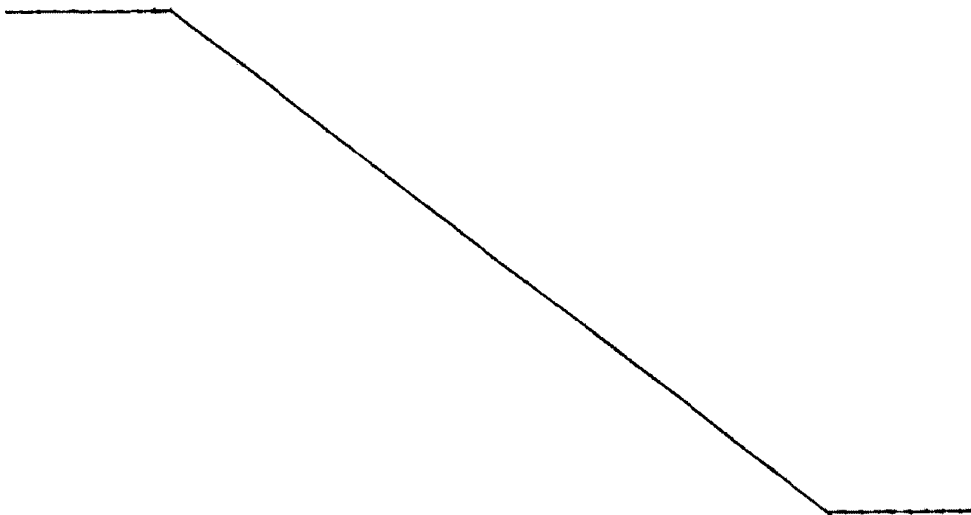
20. Se hace pasar el baño de lavado, durante 60 minutos y con velocidad de paso de unos 3 litros por minuto, por una instalación de adsorción que está conectada en un circuito con la tina de aspadera. Esta contiene 30 g del material de adsorción preparado según la formulación B, b),
25. en forma de recortes (2 x 13 mm).

El pH del baño de lavado circulante se mantiene entre 5,5 y 6,5 por adición de solución 1 N de hidróxido sódico o ácido sulfúrico 1 N. Al cabo de una hora, el baño está prácticamente incoloro.

5. La tintura así acabada es equiparable, respecto a resistencia al frote (en seco y en húmedo), resistencia al planchado en húmedo, resistencia al lavado, resistencia a la luz de xenón y matiz, a una tintura convencional, o sea lavada con 6 baños separados de lavado y de enjuague.

10. No obstante, con el procedimiento del invento se ahorran grandes cantidades de agua, de energía y de tiempo.

15. Se obtienen resultados semejantes en la tinción y las propiedades de solidez si se reemplaza el material de adsorción descrito en el Ejemplo 3 por los agentes de adsorción reseñados en la tabla que sigue, segunda columna. Las columnas tercera y cuarta de la tabla indican las cantidades y las formas de los agentes de adsorción empleados.

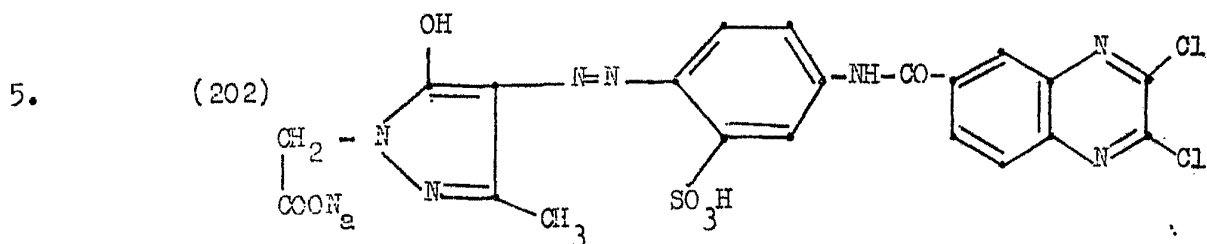


TABLA

Ejem- plo	Material de adsorción pre- parado según la formula- ción o de la estructura	Canti- dad (g)	formal dimen- sión (mm)
5.	4 A. b)	80	recortes 2 x 13
	5 C. b)	100	recortes 2 x 13
	6 D. b)	80	recortes 2 x 13
	7 E. b)	80	recortes 1 x 6
	8 F. b)	100	recortes 1 x 6
10.	9 G. b)	60	recortes 2 x 13
	10 H. b)	80	recortes 2 x 13
	11 I. b)	80	recortes 2 x 13
	12 J. b)	25	recortes 2 x 13
	13 K. b)	20	recortes 2 x 13
15.	14 K. b)	20	pulpa
	15 L. b)	40	recortes 2 x 13
	16 M. b)	80	recortes 2 x 13
	17 N. b)	80	recortes 2 x 13
	18 O. b)	80	recortes 2 x 13
20.	19 $\text{Cell}[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-]_n$	80	recortes 2 x 13
	20 $\text{Cell}[\text{OC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_n$		recortes 2 x 13

Ejemplo 21

En un equipo de circulación se tiñen de la manera ordinaria 2 kg de hilo de algodón, no mercerizado, con 40 g de un colorante de la fórmula



10. en una relación de líquido de 1:10. Luego se suelta el baño tintóreo y se enjuaga con 20 litros de agua fría el género teñido. La eliminación del colorante no fijado se efectúa a continuación en un baño a 80 - 95° C y con pH 6, haciendo pasar continuamente una parte del líquido por una disposición de lecho sólido (15 cm de diámetro; densidad de la empaadura, 0,2 g/cm³) en la que se hallan 100 g del material de adsorción en forma de recortes (2 mm x 13 mm) preparado según la formulación K, b). Al cabo de una hora, durante la cual se hace recircular el líquido 12 veces, la operación de lavado está terminada.

20. La tintura así obtenida es equivalente, en el aspecto de las propiedades reseñadas en el Ejemplo 2, a una tintura hecha de manera convencional que se ha lavado con 7 baños separados de enjuague y de lavado, fríos y calientes.

25. Al repetir el proceso tintóreo anterior con ayuda del material de adsorción regenerado por medio de

5 litros de una solución 0,05 N de hidróxido sódico, se obtiene otra vez un hilo teñido equivalente.

Ejemplo 22

- En un aparato tintóreo jet se tiñen de la manera ordinaria 80 kg de tricot de algodón con 600 g del colorante reactivo azul C.I. 61.211, en una relación de líquido de 1:8. Después de soltar el baño tintóreo, se enjuaga por veces con agua fría el género teñido. El acabado de la tintura se efectúa a continuación en el baño siguiente, a 80-90° C y con pH 5-6, mientras se hace pasar continuamente una corriente parcial del líquido de lavado por una disposición de lecho sólido en la que se hallan entre dos cilindros de chapa perforados de 20 y 10 cm de diámetro respectivamente y 40 cm de altura, dispuestos coaxilmente, 2 kg del material de adsorción en forma de recortes (2 mm x 13 mm) preparado según la formulación K, b). Al cabo de una hora, durante la cual el baño se hace recircular unas 11 veces, la operación está terminada. El género teñido que así se obtiene es equivalente, en los aspectos reseñados en el Ejemplo 1, a una tintura lavada de modo convencional.

N O T A

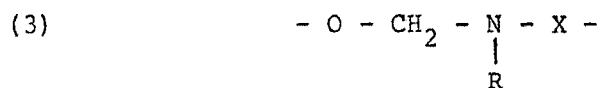
Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 15.126/75 del 21.11.75

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para teñir materiales textiles con baños tintóreos acuosos que contienen colorantes hidrosolubles, por los métodos usuales, en los que al final de la tinción se excluye el baño residual y se lava el material teñido; caracterizado en que se excluye continuamente el líquido de lavado coloreado, se le pone en contacto, para la decoloración, con un material celulósico modificado y luego se devuelve el líquido de lavado decolorado al género teñido, para nuevo lavado.
- 5.
10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que la temperatura del líquido de lavado es de 30 a 100° C.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado en que el pH del líquido de lavado es de 3 a 9 y en particular de 5 a 8.
- 15.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado en que el líquido de lavado se hace recircular en el curso de una hora 5 veces a lo menos y especialmente de 10 a 20 veces.
20. 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado en que la operación de lavado dura de 0,3 a 3 horas.

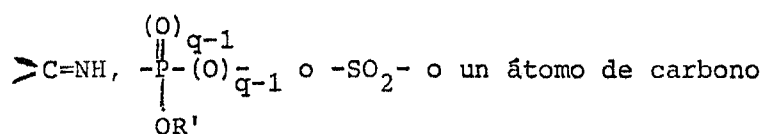
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado en que antes del lavado continuo se preenjuagua brevemente con agua.
5. 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado en que la depuración del líquido de lavado se realiza por el método del lecho fluente o el del lecho sólido.
10. 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado en que los materiales de celulosa modificados presentan como substituyentes catiónicos grupos amínicos o grupos amónicos cuaternarios.
15. 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por emplearse un material portador de celulosa modificado catiónicamente cuyo componente catiónico está ligado a la celulosa por un puente de la fórmula
- (2)
$$- O - CH_2 - \underset{|}{N} -$$
20. donde el nitrógeno pertenece a un grupo amídico del radical catiónico y el oxígeno está ligado a la celulosa.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado en que el componente catiónico de los materiales de celulosa modificados está ligado a la porción de celu-

losa por el radical de la fórmula



en la que

5. X es el puente divalente -CO-, -CO-O-, -CS-,



10. que es componente de un heterociclo de nitrógeno y está vecino al nitrógeno cíclico,

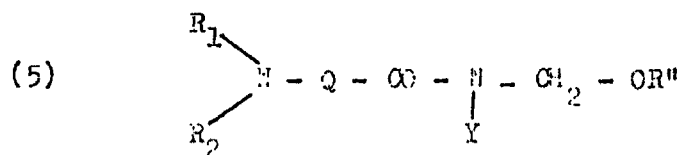
R y R' significan cada uno hidrógeno o un radical orgánico y

q y q' significan cada uno 1 ó 2.

11. Procedimiento según la reivindicación 10,
15. caracterizado en que el componente catiónico de los materiales de celulosa modificados está ligado a la porción de celulosa por la agrupación de la fórmula (3) en la que R significa hidrógeno o CH₂O-(H) y R' significa alquilo de C₁-C₅.

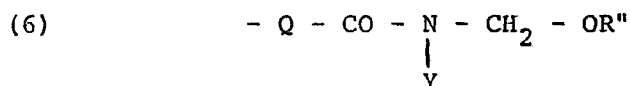
20. 12. Procedimiento según las reivindicaciones 10 u 11, caracterizado en que el componente catiónico de los materiales de celulosa modificados está ligado a la porción de celulosa por la agrupación de la fórmula (3) en que X significa el grupo -CO-.

13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado en que el componente catiónico de los materiales de celulosa modificados se deriva de compuestos amínicos que presentan a lo menos un grupo amínico y a lo menos un grupo N-metilolcarbonamídico.
- 5.
14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado en que el componente catiónico de los materiales de celulosa modificados se deriva de compuestos amínicos que presentan a lo menos un grupo amínico y a lo menos un grupo de N-metilolcarbonamida eterificado por alcoxilo de C₁-C₄.
- 10.
15. Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado en que el componente catiónico de los materiales de celulosa modificados se deriva de monoaminas o poliaminas alifáticas o heterociclos de nitrógeno hidrogenados que presentan a lo menos un grupo de N-metilolcarbonamida.
- 15.
16. Procedimiento según una de las reivindicaciones 13 a 15, caracterizado en que el componente catiónico de los materiales de celulosa modificados se deriva de compuestos metilólicos, eventualmente eterificados, de la fórmula general
- 20.



en la que

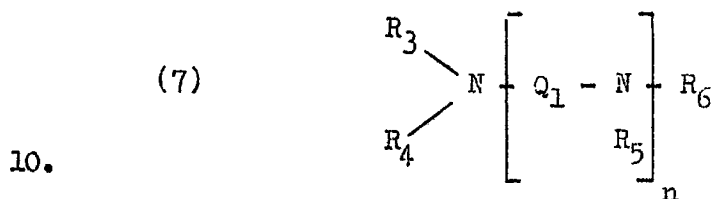
- R" significa hidrógeno o alquilo de C₁-C₄,
R₁ y R₂ significan, independientemente uno de otro,
hidrógeno, alquilo inferior (substituído
5. eventualmente por halógeno, hidroxilo, alco-
xilo inferior o ciano), cicloalquilo, bencilo
o el grupo de la fórmula



10. o bien R₁ y R₂ junto con el átomo de nitrógeno
que los une forman un radical heterocíclico de
5 ó 6 miembros,
Q significa una cadena de alquileo o de alqui-
leno alquil-substituída de 8 átomos de carbono
15. a lo sumo e
Y significa hidrógeno, alquilo inferior o -CH₂OR".
17. Procedimiento según la reivindicación 16,
caracterizado en que el componente catiónico de los mate-
20. riales de celulosa modificados se deriva de compuestos de
la fórmula (5) en que R₁ y R₂ son ambos alquilo inferior
o alcoxilo inferior-alquilo inferior o bien R₁ y R₂ junto
con el átomo común de nitrógeno son un radical morfolínico;
Q es alquileo de C₁-C₃ e Y y R" significan hidrógeno.
25. 18. Procedimiento según la reivindicación 15,
caracterizado en que el componente catiónico se deriva

de alquilenpoliaminas o diacinas hidrogenadas que presentan a lo menos un grupo de N-metilolcarbonamida.

19. Procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado en que el componente catiónico de los materiales de celulosa modificados se deriva de compuestos poliamínicos de la fórmula general
- 5.



en la que

15. Q_1 significa una cadena de alquileno o de alquileno alquil-substituido de 8 átomos de carbono a lo sumo,

20. R_3 , R_4 , R_5 y R_6 significan, independientemente uno de otro, hidrógeno, alquilo inferior (substituido eventualmente por hidroxilo, ciano, halógeno o alcoxilo inferior), cicloalquilo, bencilo o el grupo de la fórmula (6) $-Q-CO-\underset{\substack{| \\ Y}}{N}-CH_2OR''$

o bien

25. R_3 y R_4 junto con el átomo de nitrógeno que los une significan un radical heterocíclico de 5 ó 6 miembros
o bien, en el caso de ser $n = 1$,

R_4 y R_5 junto con la agrupación $\text{>N-Q}_1\text{-N<}$ que los una significan también un radical heterocíclico divalente, en particular un anillo piperacínico,

5. \underline{n} significa 1 a 1000, de preferencia 1 a 4, Q , R'' e Y tienen el mismo significado que en la reivindicación 16 y además uno a lo menos de los símbolos

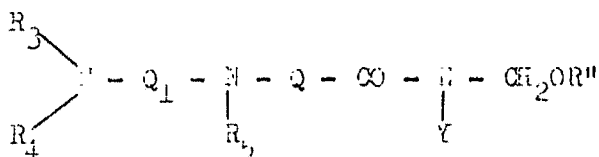
R_3 , R_4 , R_5 y R_6

10. designa el grupo de la fórmula (6); y en el caso de significar \underline{n} más de 1, cada uno de los símbolos R_5 , independientemente de los otros, significa hidrógeno, alquilo inferior (substituído eventualmente por hidroxilo,

15. ciano, halógeno o alcoxilo inferior), cicloalquilo, bencilo o el grupo de la fórmula (6) o bien cada uno o algunos de los símbolos R_5 junto con el símbolo R_5 vecino y con la agrupación $\text{>N-Q}_1\text{-N<}$ que los una pueden representar
20. también un radical heterocíclico divalente.

20. Procedimiento según la reivindicación 19, caracterizado en que el componente catiónico de los materiales de celulosa modificados se deriva de compuestos diamínicos de la fórmula

25.

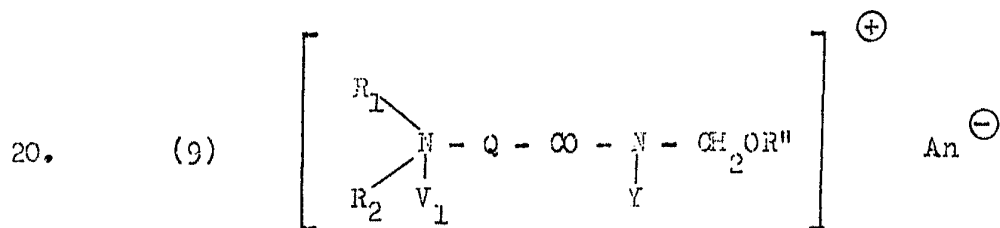


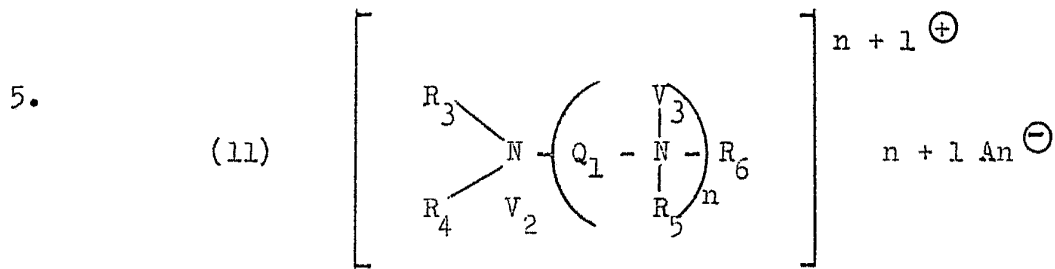
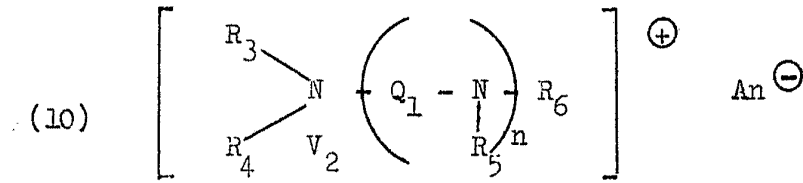
en la que

$R_3, R_4, R_5, R'', Q, Q_1$ e Y

tienen el mismo significado que en la reivindicación 19.

5. 21. Procedimiento según la reivindicación 20, caracterizado en que el componente catiónico de los materiales de celulosa modificados se deriva de compuestos diamínicos de la fórmula (8) en que R_3 y R_4 son ambos alquilo inferior y R_5 significa el grupo de la fórmula (6) o bien R_4 y R_5 junto con la agrupación $>N-Q_1-N<$ que los une significan un anillo piperacínico y R_3 significa el grupo de la fórmula (6), Q significan alquileno de C_1-C_3 , Q_1 significa etileno o propileno e Y significa hidrógeno.
10. 22. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado en que el componente catiónico de los materiales de celulosa modificados se deriva de compuestos amónicos cuaternarios de las fórmulas





donde

10. V_1, V_2 y V_3

significan, independientemente uno de otro, hidrógeno, alquilo inferior (substituído eventualmente por halógeno, ciano, hidroxilo o alcóxilo inferior) o bencilo o el grupo de

15.

la fórmula (6) $-Q-CO-N-CH_2OR''$,

$$\begin{array}{c} | \\ Y \end{array}$$

R_1, R_2 y V_1 o R_3, R_4 y V_2

junto con el átomo de nitrógeno que los une significan un anillo piridínico (eventualmente substituído por alquilo inferior),

20.

An^{\ominus} significa el anión de un ácido orgánico o inorgánico y

$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R'', Q, Q_1, Y$ y n

tienen el mismo significado que se les asigna

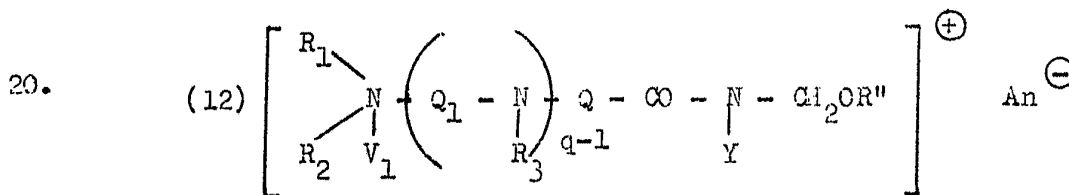
25.

en las reivindicaciones 16 a 21, además de que uno a lo menos de los símbolos

R_3, R_4, R_5, R_6, V_2 y V_3

5. designa el grupo de la fórmula (6) y, en el caso de ser n más de 1, cada símbolo R_5 o cada símbolo V_3 , independientemente uno de otro, significan hidrógeno, alquilo inferior (substituído eventualmente por halógeno, ciano, hidroxilo o alcoxilo inferior), bencilo o el grupo de la fórmula (6) o bien cada uno de los símbolos R_5 o algunos de los símbolos R_5 , junto con el símbolo R_5 vecino y con la agrupación común $\text{>N-Q}_1\text{-N<}$, pueden designar también un radical heterocíclico divalente, en especial un anillo piperacínico.
- 10.

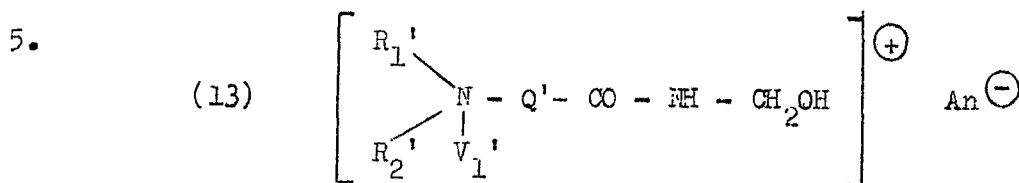
15. 23. Procedimiento según la reivindicación 22, caracterizado en que el componente catiónico de los materiales de celulosa modificados se deriva de compuestos amónicos cuaternarios de la fórmula



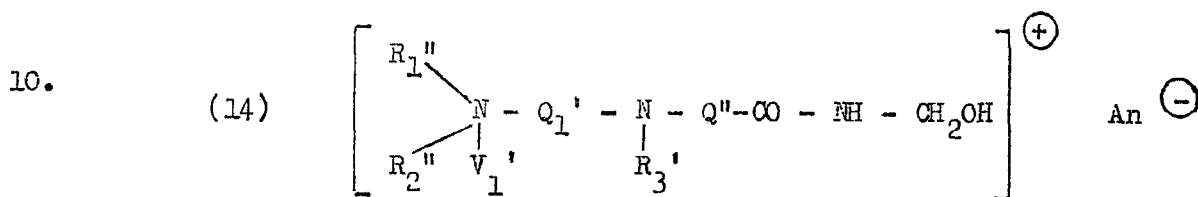
en la que

25. $R_1, R_2, R_3, R'', V_1, Q, Q_1, Y$ y An^{\ominus} tienen el mismo significado que en la reivindicación 22 y q es 1 ó 2.

24. Procedimiento según la reivindicación 23, caracterizado en que el componente catiónico de los materiales de celulosa modificados se deriva de compuestos amónicos cuaternarios de la fórmula



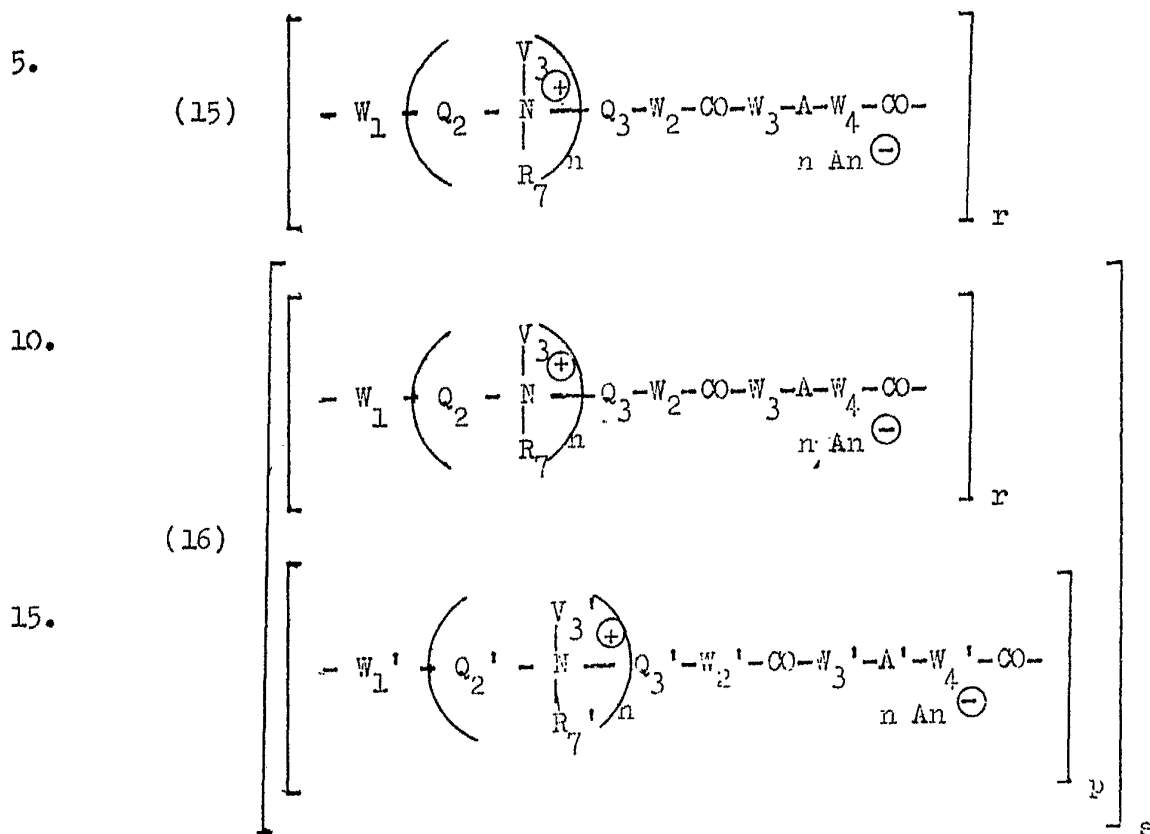
o de la fórmula



donde:

15. R_1', R_2', V_1', R_1'' y R_2'' significan cada uno alquilo inferior o bien R_1' y R_2' junto con el átomo de nitrógeno que los une significan un anillo morfolínico,
- R_3' significa hidrógeno o el grupo de la fórmula
20. $-Q''-CO-NH-CH_2OH,$
- Q' y Q_1' significan, independientemente uno de otro, cada uno metileno o propileno y
- Q'' significa alquileno de $C_1-C_3,$
- mientras que
25. An^{\ominus} tiene el mismo significado que en la reivindicación 22.

25. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado en que el componente catiónico se deriva de un compuesto polimérico de las fórmulas generales



donde

Q_2, Q_3, Q_2' y Q_3'

significan, independientemente uno de otro, una cadena de alquileo o de alquileo alquil-substituído de 2 a 8 átomos de carbono,

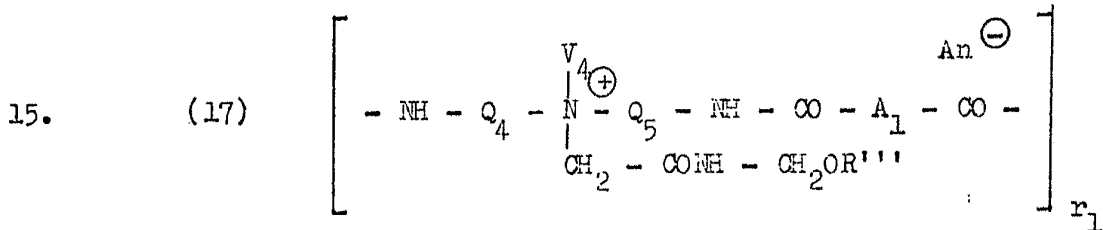
25.

V_3, R_7, V_3' y R_7'

significan, independientemente uno de otro, hidrógeno, alquilo inferior (substituído even-

5. alquilo inferior (substituído eventualmente por halógeno, ciano, hidroxilo o alcoxilo inferior), bencilo o el grupo de la fórmula (6a) o bien cada uno o algunos de los símbolos R_7 y R_7' junto con el símbolo R_7 o respectivamente R_7' vecino y con la agrupación $>N-Q_2-N<$ y $>N-Q_2'-N<$ que los uno pueden significar un radical heterocíclico divalente, en especial un anillo piperacínico.

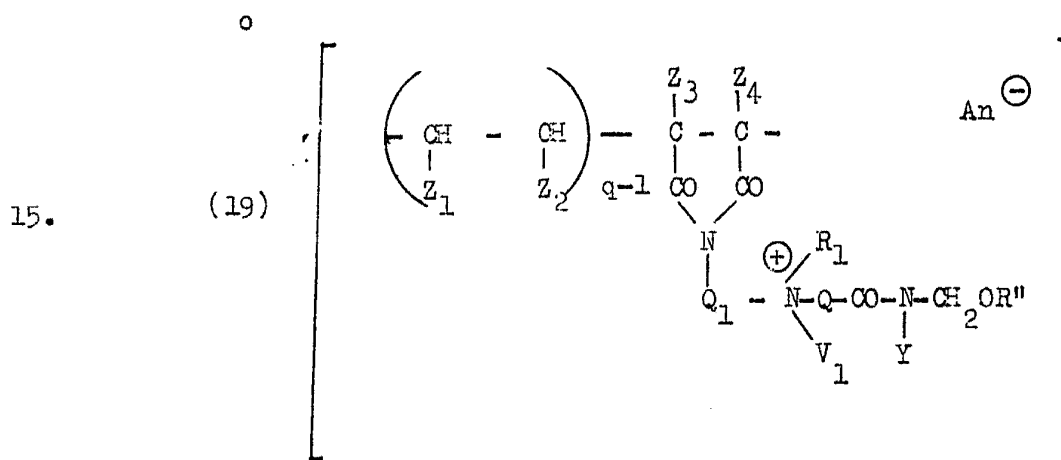
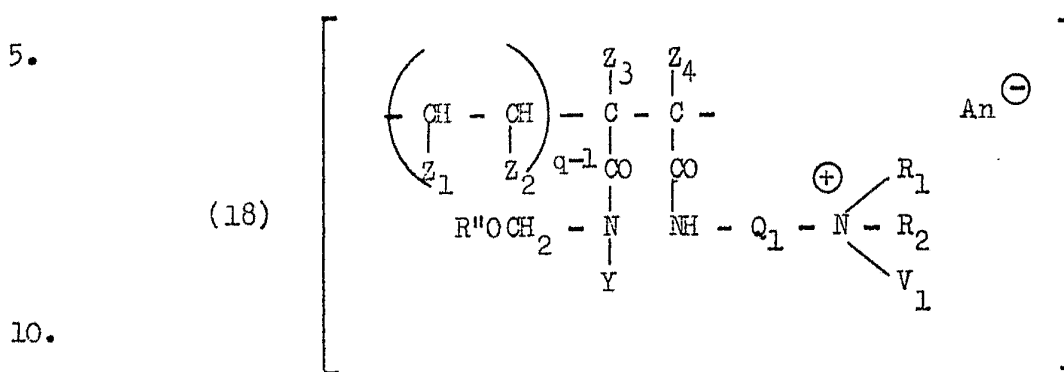
10. 26. Procedimiento según la reivindicación 25, caracterizado en el que componente catiónico se deriva de un compuesto polimérico de la fórmula



en la que

20. R''' significa hidrógeno o metilo,
 Q_4 y Q_5 significan cada uno alquileo de C_2-C_4 ,
 A_1 significa el radical de un ácido dicarboxílico alifático de C_2-C_4 ,
 r_1 significa 2 a 100 y
 An^{\ominus} tiene el mismo significado que en la reivindicación 22.
- 25.

27. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado en que el componente catiónico se deriva de un compuesto polimérico o copolimérico que presenta en la molécula unidades periódicas de las fórmulas



donde de los símbolos

Z_1 y Z_2 uno significa hidrógeno y el otro significa hidrógeno, alquilo inferior, fenilo, ciano, carboxilo o carbamoilo,

Z_3 y Z_4 significan, independientemente uno de otro, hidrógeno o alquilo inferior,

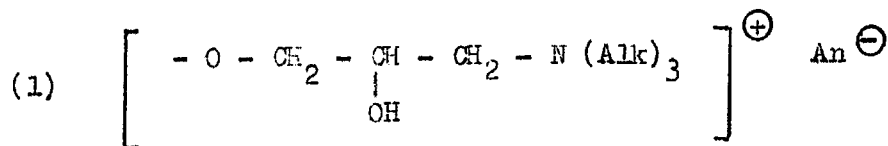
25.

q significa 1 ó 2 y

$R_1, R_2, R'', V_1, Q, Q_1, Y$ y An^{\ominus}

tienen el mismo significado que en las reivindicaciones 16 a 23.

5. 28. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por emplearse celulosa modificada catiónicamente cuyos grupos hidroxílicos han sido reemplazados por grupos amónicos cuaternarios de la fórmula



10. en la que

Alk significa radicales iguales o diferentes de alquilo inferior y

An^{\ominus} tiene el mismo significado que en la reivindicación 22.

15. 29. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 28, caracterizado en que el material de celulosa modificado catiónicamente se ha obtenido con empleo conjunto de un precondensado aminoplástico exento de grupos básicos.

20. 30. Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado en que el componente catiónico se deriva de un compuesto de la fórmula (5) en que R_1 y R_2 son ambos metilo o etilo, Q es etileno e Y y R'' son hidrógeno.

31. Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado en que el componente catiónico se deriva de un compuesto de la fórmula (5) en que R_1 y R_2 son ambos etilo, Q significa etileno, Y significa hidrógeno y R'' significa metilo.
- 5.
32. Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado en que el componente catiónico se deriva de un compuesto de la fórmula (5) en que R_1 y R_2 son ambos etilo, Q significa etileno, Y significa $-CH_2OH$ y R'' significa hidrógeno.
- 10.
33. Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado en que el componente catiónico se deriva de un compuesto de la fórmula (5) en que R_1 y R_2 junto con el átomo de nitrógeno que los une significan morfolino, Q significa etileno e Y y R'' significan hidrógeno.
- 15.
34. Procedimiento según la reivindicación 21, caracterizado en que el componente catiónico se deriva de un compuesto de la fórmula (8) en que R_3 y R_4 significan metilo, R_5 significa el grupo $-Q-CO-N-CH_2OH$,
- 20.
- $$\begin{array}{c} \downarrow \\ Y \end{array}$$
- Q y Q_1 significan cada uno etileno e Y significa hidrógeno.
35. Procedimiento según la reivindicación 21, caracterizado en que el componente catiónico se deriva

de un compuesto de la fórmula (8) en que R_3 significa el grupo $-Q-CO-N-CH_2OH$, R_4 y R_5 junto con la agrupación



$>N-Q_1-N<$ que los uno significan piperacino, Q significa metileno o etileno e Y significa hidrógeno.

5.

36. Procedimiento según la reivindicación 24, caracterizado en que el componente catiónico se deriva de un compuesto de la fórmula (13) en que R_1' , R_2' y V_1' junto con el átomo de nitrógeno que los uno significan un anillo piridínico, Q' significa etileno y An^{\ominus} significa un ión de cloro.

10.

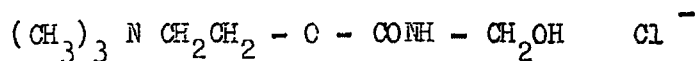
37. Procedimiento según la reivindicación 24, caracterizado en que el componente catiónico se deriva de un compuesto de la fórmula (13) en que R_1' y R_2' junto con el átomo de nitrógeno que los uno significan morfolino, V_1' significa metilo, Q' significa metileno y An^{\ominus} significa un ión de cloro.

15.

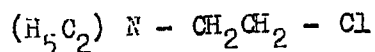
38. Procedimiento según la reivindicación 24, caracterizado en que el componente catiónico se deriva de un compuesto de la fórmula (14) en que R_1'' , R_2'' y V_1'' significan cada uno etilo, R_3' significa el grupo $-Q'-CO-NH-CH_2OH$, Q' y Q'' significan etileno, Q_1' significa propileno y An^{\ominus} significa un ión de bromo o de cloro.

20.

39. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado en que el componente catiónico se deriva de un compuesto de la fórmula



5. 40. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado en que el componente catiónico se deriva de un compuesto de la fórmula



10. 41. Procedimiento para teñir materiales textiles en baños tintóreos que contienen colorantes hidrosolubles.

según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 74 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 17 de Noviembre 1976

JAI ME I SERN

p. p.

Firmado: JOSE L. MORAN