

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



10	ES	11	NUMERO	12	AI
		21	459812		
		22	FECHA DE PRESENTACION		

Case 1-10526/B

**PATENTE DE INVENCION**

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			
		7674/76	16 Junio 1976		Suiza

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C09B; D06P		

54	TITULO DE LA INVENCION
	"PROCEDIMIENTO PARA TEÑIR MATERIAL DE FIBRA DE CELULOSA POR COLORAN TES ANIONICOS CON RENDIMIENTO COLORISTICO Y SOLIDEZ DE TINTE MEJORA DOS"

71	SOLICITANTE (S)
	CIBA-GEIGY AG

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	BASILEA (Suiza)

72	INVENTOR (ES)
	Pierre Perrin Dr. Gert Hegar Dr. Gérald Siegrist Dr. Herbert Seiler Dr. Ulrich Horn

73	TITULAR (ES)
	CIBA-GEIGY AG

74	REPRESENTANTE
	D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial

UNE A - 4 MOD. 3106

Concedido en el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta. **UTÍLIZARSE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA**



20 JUN 1978

DESCRIPCIÓN

=====

- Este invento se refiere a un procedimiento para mejorar el rendimiento colorístico y las propiedades de solidez de tinturas producidas con colorantes aniónicos sobre material de fibra de celulosa, a los baños empleados para la realización de este procedimiento que contienen como fijadores compuestos catiónicos fibrorreactivos y al material de fibra tratado por este procedimiento, así como a los nuevos compuestos fibrorreactivos catiónicos, como tales, y a su síntesis.
- 5.
10. Conocida es la tinción de material de celulosa con colorantes reactivos substantivos o reactivos a partir de medio acuoso, sin adición de fijadores. Sin embargo, en muchos casos el rendimiento colorístico de las tinturas y, sobre todo con los colorantes substantivos, las propiedades de solidez frente a la mojadura resultan insatisfactorios. Es verdad que existen fijadores con cuya utilización pueden atenuarse estas desventajas, pero los resultados dejan siempre que desear.
- 15.
20. Se sabe, por ejemplo, que las polialquilen-poliaminas pueden usarse como fijadores para colorantes substantivos o reactivos. No obstante, estos compuestos conducen a un empeoramiento evidente de la resistencia a la luz. Se ha propuesto además emplear fijadores con un grupo epoxídico como radical reactivo para mejorar las propiedades de resistencia a la mojadura de las tinturas producidas sobre material de celulosa con colorantes
- 25.

substantivos. Pero estos fijadores reaccionan muy perezosamente, por lo que hay que fijarlos en condiciones relativamente drásticas, como, por ejemplo, temperaturas altas, índices de pH altos o tiempo de reacción prolongado.

5.

Ahora se han hallado compuestos catiónicos que son utilizables como fijadores para colorantes aniónicos y que, sorprendentemente, suscitan una mejora notable del rendimiento colorístico de las tinturas sobre material de fibra de celulosa tanto con colorantes reactivos como con colorantes substantivos, además de que se mejoran considerablemente las propiedades de resistencia a la mojadura, sobre todo de las tinturas con colorantes substantivos, y no se perjudica la resistencia a la luz.

10.

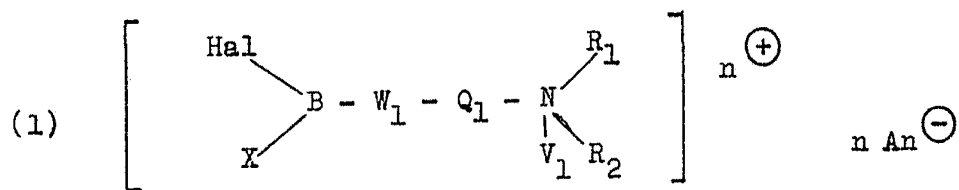
15.

Gracias a su alta reactividad, se los puede aplicar en condiciones suaves, por lo que suele ser posible actuar con temperaturas más bajas y/o índices de pH más bajos o también con tiempos de reacción más breves que con el empleo de los fijadores citados antes que tienen un grupo epoxídico como radical reactivo.

20.

El invento que aquí se revela atañe pues a un procedimiento para mejorar el rendimiento colorístico y las propiedades de solidez frente a la mojadura de tinturas producidas con colorantes aniónicos sobre material de fibra de celulosa, procedimiento que se caracteriza por tratarse el material de celulosa, antes de la tinción, durante ella o después de ella, con un compuesto fibrorreactivo catiónico de la fórmula

25.



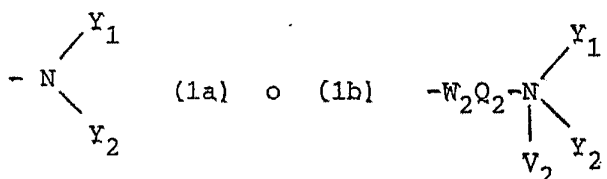
5. en la que

B significa un radical heterocíclico mononuclear o polinuclear,

Hal significa un átomo de halógeno reactivo,

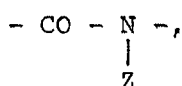
X significa halógeno, alcoxilo inferior, alquil-

10. tio inferior, fenoxilo, feniltio,  $-\text{NH}_2$  o el grupo de la fórmula



15.

$\text{W}_1$  y  $\text{W}_2$  significan, independientemente uno de otro, el enlace directo,  $-\text{N}-$ ,  $-\text{SO}_2-\text{N}-$  o



20.

Z significa hidrógeno, alquilo inferior o hidroxialquilo inferior,

$\text{Q}_1$  y  $\text{Q}_2$  significan cada uno, independientemente uno de otro, un radical alifático o cicloalifático,

25.

$\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{V}_1$ ,  $\text{V}_2$ ,  $\text{Y}_1$  e  $\text{Y}_2$

significan cada uno, independientemente uno de otro, alquilo inferior, alquilo inferior

substituído por halógeno, por hidroxilo o por ciano o bencilo

o bien los pares de substituyentes

$R_1$  más  $R_2$  e  $Y_1$  más  $Y_2$ ,

5.

independientemente uno de otro, significan cada uno, junto con el átomo común de nitrógeno, un anillo heterocíclico pentagonal o hexagonal, de preferencia saturado,

o bien

10.

$R_1$ ,  $R_2$  y  $V_1$  e  $Y_1$ ,  $Y_2$  y  $V_2$

junto con el átomo de nitrógeno que los une significan cada uno un anillo piridínico;

o en el caso de que  $W_1$  y  $W_2$  sean  $\begin{matrix} \text{N} \\ | \\ \text{Z} \end{matrix}$ ,

15.

$Z$  más  $V_1$  y  $Z$  más  $V_2$ , independientemente uno de otro, junto

con la agrupación  $\text{>N} - Q_1 - \text{N}<$  o respectivamente

$\text{>N} - Q_2 - \text{N}<$  que los une significan también un radical heterocíclico divalente,

en particular un anillo imidazolidínico o

piperacínico,

20.

$\text{An}^{\ominus}$

significa el anión de un ácido orgánico o inorgánico y

$n$  significa 1 ó 2,

con la condición de que se efectúe por el método del fulardeo un eventual tratamiento final.

25.

Alquilo inferior y alcoxilo inferior representan normalmente en la definición de los radicales de los compuestos fibrorreactivos catiónicos grupos, o com-

ponentes de grupos, tales que tengan de 1 a 4 átomos de carbono, y en particular de 1 a 3 átomos de carbono, como, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo o n-butilo y respectivamente metoxilo, etoxilo o isopropoxilo.

5. Halógeno unido a cualquiera de los substituyentes indicados antes o que se citan después significa, por ejemplo, bromo, flúor o, de preferencia, cloro.

10. El radical heterocíclico B denota en particular heterociclos hexagonales nitrogenados, que eventualmente presentan un anillo bencénico yuxtapuesto y/o están substituidos por otros átomos más de halógeno. De preferencia B significa un anillo pirimidínico o triacínico. El anillo pirimidínico presenta con ventaja otro átomo más de halógeno. Ejemplos de tales anillos heterocíclicos en el significado de B son el anillo 1,3,5-triacínico, el pirimidínico, el 5-cloropirimidínico, el quinoxalínico, el quinazolínico o el ftalacínico.
- 15.

20. X denota en particular alcoxilo inferior,  $-NH_2$  o el grupo de la fórmula (1b). En función de alcoxilo inferior o alquiltio inferior X significa preferentemente metoxilo, etoxilo o isopropoxilo y respectivamente metiltio o etiltio.

25. Hal significa, por ejemplo, bromo y, de preferencia, cloro o flúor.

$W_1$  y  $W_2$  constituyen en particular el grupo  $-N \begin{matrix} | \\ Z \end{matrix} -$  y Z es, de preferencia, hidrógeno.

$Q_1$  y  $Q_2$  en el significado de radical alifático constituyen en particular un grupo alquilénico. Este

5. presenta preferentemente de 2 a 4 átomos de carbono y puede ser lineal o ramificado. En calidad de radical cicloalifático entra en cuenta sobre todo el grupo de ciclohexileno.  $Q_1$  y  $Q_2$  significan de preferencia etileno o, sobre todo, propileno.

10. Los radicales R y respectivamente los Y pueden ser distintos uno de otro, pero de preferencia son idénticos.  $V_1$  y  $V_2$  son asimismo de preferencia iguales.

15. Cuando los radicales R, Y y V representan grupos de alquilo inferior, son en particular metilo o etilo. Si los radicales de alquilo inferior en los sustituyentes R, Y y V están substituidos, se trata sobre todo de haloalquilo, cianoalquilo e hidroxialquilo, cada uno de los cuales presenta de 2 a 4 átomos de carbono, como, por ejemplo, 2-cloroetilo, 2-cianoetilo, 2-hidroxietilo y 3-hidroxipropilo.

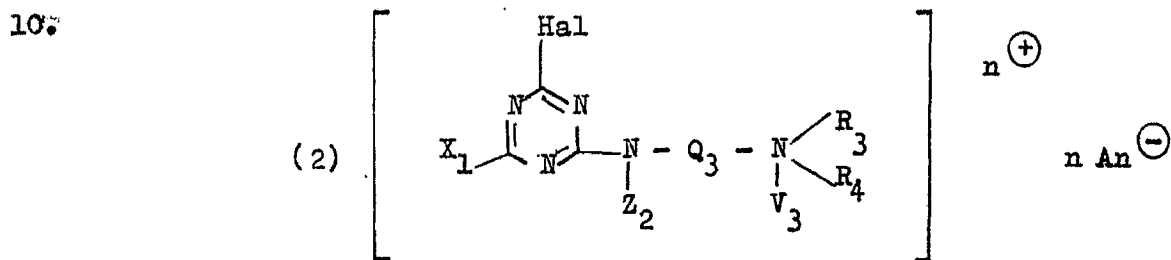
20. Radicales R, Y y V preferidos son metilo y etilo. Los radicales V pueden, de preferencia, ser también bencilo.

25. Cuando los pares de sustituyentes  $Y_1$  más  $Y_2$  y  $R_1$  más  $R_2$ , cada uno junto con el átomo común de nitrógeno, constituyen un radical heterocíclico, éste es por ejemplo pirrolidino, piperidino, pipercolino o morfolino.

En calidad de aniones  $An^{\ominus}$  entran en cuenta tanto los aniones de ácidos inorgánicos (por ejemplo, el

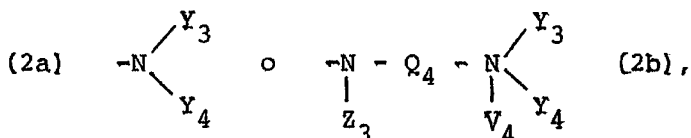
ión de cloruro, de bromuro, de fluoruro, de sulfato o de fosfato) como los de ácidos orgánicos (por ejemplo, de ácidos sulfónicos aromáticos o alifáticos, como el ión de bencensulfonato, de p-toluensulfonato, de metansulfonato o de etansulfonato), además de los aniones de ésteres alquílicos ácidos de ácidos inorgánicos (como el ión de metosulfato y el de etosulfato).

Compuestos catiónicos de importancia práctica de la fórmula (1) corresponden a la fórmula



15. en la que

$X_1$  significa alcoxilo inferior,  $-\text{NH}_2$  o el grupo de la fórmula



20.

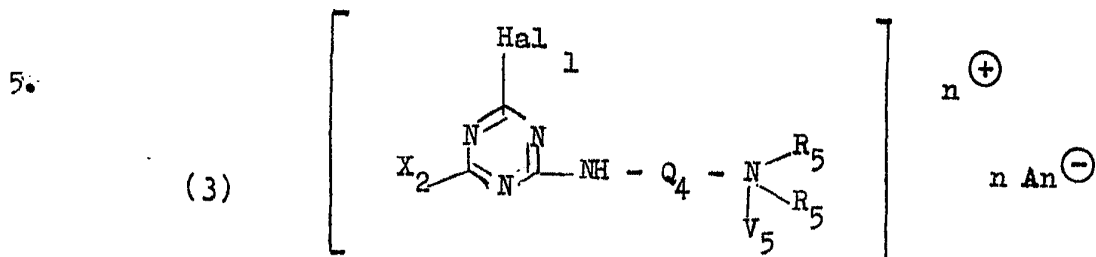
$Q_3$  y  $Q_4$  significan, independientemente uno de otro, alquileo con 2 a 4 átomos de carbono,  
 $Z_2$  y  $Z_3$  significan, independientemente uno de otro, hidrógeno, metilo o etilo,

25.

$R_3$ ,  $R_4$ ,  $Y_3$  e  $Y_4$  significan cada uno alquilo inferior,  
 $V_3$  y  $V_4$  significan cada uno alquilo inferior o bencilo  
 y

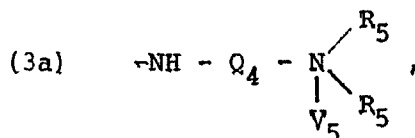
Hal,  $\underline{n}$  y  $An^{\ominus}$  tienen el mismo significado que antes.

Tienen interés muy especial los compuestos triacínicos de la fórmula



en la que

10. Hal<sub>1</sub> significa flúor o cloro,  
 X<sub>2</sub> significa alcoxilo inferior, -NH<sub>2</sub> o el grupo de la fórmula

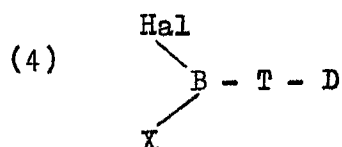


15. Q<sub>4</sub> significa etileno o propileno,  
 R<sub>5</sub> significa metilo o etilo,  
 V<sub>5</sub> significa metilo, etilo o bencilo y  
 An<sup>⊖</sup> y  $\underline{n}$  tienen el mismo significado que antes.

20. De los compuestos triacínicos de la fórmula (3) se prefieren aquellos en los que X<sub>2</sub> denota alcoxilo inferior y Hal<sub>1</sub> denota cloro.

La síntesis de los compuestos catiónicos de la fórmula (1) se efectúa de manera ya de sí conocida.

25. La preparación puede efectuarse, por ejemplo, haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula

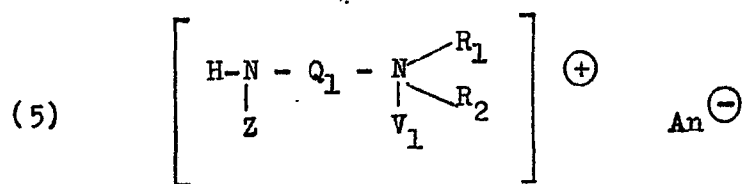


en la que

B, X y Hal tienen el mismo significado que antes,  
T significa el enlace directo,  $-\text{SO}_2-$  o  $-\text{CO}-$   
y

5. D significa halógeno,

con una sal amónica cuaternaria de la fórmula



10.

en la que

$\text{An}^{\ominus}$ , Z,  $\text{Q}_1$ ,  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  y  $\text{V}_1$

tienen el mismo significado que antes.

15.

Las condiciones de reacción para la síntesis de los compuestos de la fórmula (1) deben elegirse tales que ni por índice demasiado alto del pH del medio reaccional ni por temperatura demasiado alta se produzca un cambio prematuro de sustituyentes móviles. Por tanto, se actúa preferentemente en medio acuoso fuertemente diluido, en las condiciones de temperatura y pH más conservadoras que sea posible, de conveniencia a temperaturas de 0 a 50° C y con pH de 6 a 8, preferentemente en presencia de agentes amortiguadores del ácido mineral, como por ejemplo carbonato sódico o hidróxido sódico.

25.

El tratamiento del material de celulosa con el compuesto catiónico de la fórmula (1) se realiza de preferencia por un método de fulardeo. En él se impregna primeramente el material de celulosa con el fijador, por

- ejemplo mediante batanado o estampación, y luego se le somete a un proceso de fijación. Esta aplicación puede efectuarse antes de la tinción, durante ella o después de ella. Se prefiere el tratamiento antes de la tinción o durante ella. En concepto de métodos de fulardeo pueden tomarse en cuenta los apropiados para la aplicación de colorantes reactivos; por ejemplo, el método de termo-fijación, el de batanado y vaporización en baño único, el pad-jig, el pad-dry, el pad-roll y el pad-steam con secado intermedio o sin él, lo mismo que el método de estampación con vaporización. De preferencia el tratamiento se realiza por el método de batanado y permanencia en frío y especialmente durante la tinción.
- 5.
- 10.

- La impregnación puede efectuarse a temperatura de 20 a 50° C, pero de preferencia se realiza a la temperatura del ambiente. El proceso de fijación se desarrolla, por ejemplo, mediante vaporización a 100-105° C o mediante un tratamiento en seco a 120-220° C. Para una fijación por el método de la permanencia en frío se guarda a la temperatura del ambiente el material batanado durante 4 a 48 horas, y preferentemente durante 6 a 12 horas.
- 15.
- 20.

- El tratamiento del material de celulosa antes de la tinción o durante ella puede efectuarse también por el método de extracción. En este caso se puede actuar a temperaturas del orden de 20 a 100° C.
- 25.

La relación de líquido puede elegirse dentro de un amplio intervalo; por ejemplo, de 1:4 a 1:100 y preferentemente de 1:10 a 1:50.

Los baños de tratamiento contienen el compuesto de la fórmula (1) en cantidad preferentemente de 0,1 a 20 % en peso y en particular de 0,5 a 10 % en peso respecto al peso del material de celulosa; o, en el caso de los baños para batanado o las pastas de estampar, de 1 a 100 g por litro y preferentemente de 10 a 50 g por litro, en cuyo caso en el método de fulardeo el efecto de expresión es convenientemente de 60 a 90 % en peso.

Además del compuesto reactivo catiónico de la fórmula (1) estos baños contienen álcali (por ejemplo, carbonato sódico, bicarbonato sódico o hidróxido sódico) o donadores de álcali (como, por ejemplo, tricloroacetato sódico) y eventualmente otros aditamentos, como urea, espesantes (por ejemplo, alginatos y poli-acrilatos), sales (por ejemplo, cloruro sódico) o humectantes.

El tratamiento previo con los compuestos de la fórmula (1) puede combinarse con otras operaciones de tratamiento preliminar. Por ejemplo, se puede añadir al baño alcalino en el que suele hervirse de ordinario el algodón bruto antes de la tinción para eliminar las impurezas el fijador reactivo de la fórmula (1) y efectuar así en una sola pasada la limpieza y el tratamiento previo con el fijador.

Cuando se apliquen simultáneamente compuesto reactivo de la fórmula (1) y colorante hay que tener en cuenta que la solubilidad de los colorantes puede disminuir en algunos casos por la presencia de los compuestos

de la fórmula (1) y que este efecto depende también de la naturaleza del álcali empleado al mismo tiempo. Por lo general se disminuye menos la solubilidad con la adición de hidróxido sódico que con la adición de carbonato sódico.

5.

En concepto de material de celulosa entra en cuenta el de celulosa natural o regenerada, como, por ejemplo, cáñamo, lino, yute, seda de viscosa, lana celulósica y en particular algodón, lo mismo que mezclas de fibras, por ejemplo las de poliéster-algodón, en cuyo caso la porción de poliéster se tiñe eventualmente antes o después.

10.

El material para teñir puede hallarse en cualquier estadio de elaboración; por ejemplo, en forma de material suelto (copos), en forma de cinta de hebra preestirada y doblada o en forma de filamentos, hilos, tejidos o géneros de punto.

15.

Por colorantes reactivos se entienden los colorantes aniónicos corrientes que establecen con la celulosa un enlace químico; por ejemplo, los "Reactive Dyes" reseñados en el Colour Index, tercera edición (1971), vol. 3, páginas 3391 a 3562.

20.

En concepto de colorantes substantivos son aptos los colorantes directos aniónicos usuales; por ejemplo, los "Direct Dyes" citados en el Colour Index, vol. 2, páginas 2005 a 2478.

25.

Este invento atañe además a los baños acuosos empleados para la realización del procedimiento del invento. Estos baños se caracterizan por contener un compuesto

de la fórmula (1) y eventualmente álcali o donadores de álcali, así como los otros aditamentos citados antes.

En los ejemplos que siguen, los porcentajes se refieren al peso, mientras no se haga constar otra cosa. Las cantidades se refieren, en el caso de los colorantes, al género corriente en el comercio, o sea encabezado, y en el caso de los fijadores se refieren a la substancia pura. Los números de cinco cifras del Colour Index se refieren a la tercera edición de éste.

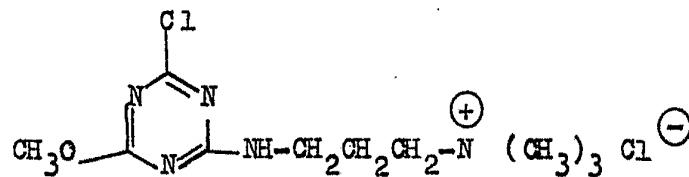
10.

Ejemplo 1

En una mezcla de 185 cc de agua y 15 cc de solución de hidróxido sódico al 30 % se disuelven a la temperatura del ambiente 40 g de un fijador de la fórmula

15.

(11)



20.

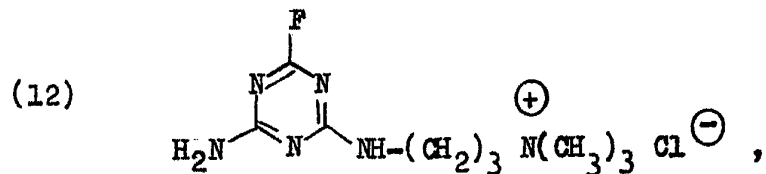
A esta solución se añaden 20 g de un colorante directo azul, C.I. 24 401, disueltos en 800 cc de agua. Se batana con esta solución en un fular un tejido de algodón mercerizado, blanqueado, se le exprime hasta el 75 % de retención de peso, se le enrolla, se envuelve el rollo con una lámina de plástico y se le deja reposar durante 6 horas a la temperatura de la habitación. Luego se enjuaga el tejido, primeramente en agua fría y a continuación en agua hirviente, por dos veces, durante 10 a 15 minutos y se le seca. Se obtiene un tejido teñido de un verdiazul

25.

igual y profundo, con buena resistencia al lavado y a la luz.

5. Si en vez del fijador de la fórmula (11) se emplean las mismas cantidades de cloruro de 2-epoxi-propil-trimetil-amonio o de cloruro de N-(2-epoxipropil)-N-metil-morfolinio y se procede en lo demás tal como se ha indicado antes, se necesita en cada caso, para lograr la misma intensidad de colorido, el doble de tiempo de reposo, por lo menos.

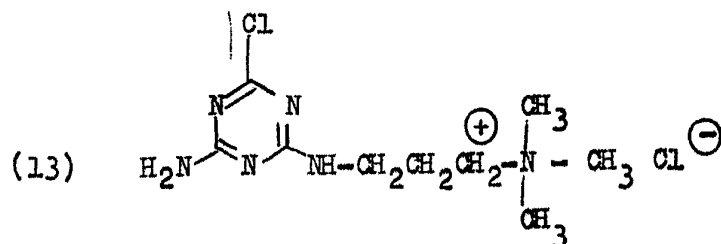
10. Si en vez del fijador de la fórmula (11) se emplea una cantidad igual del compuesto de la fórmula



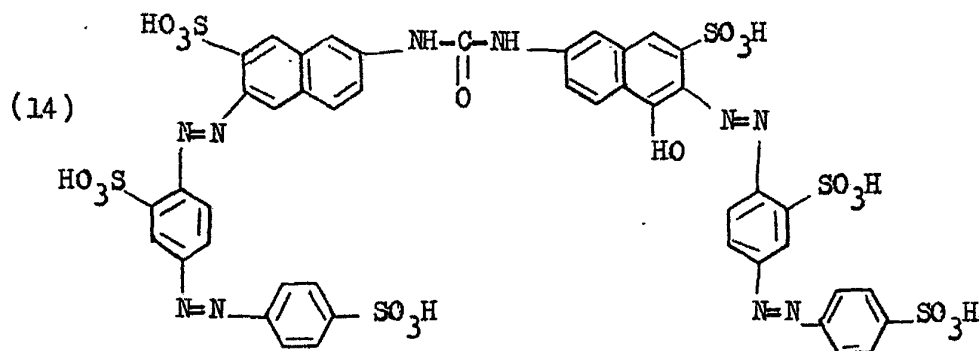
15. se obtiene un resultado igualmente bueno.

#### Ejemplo 2

20. En una mezcla de 485 cc de agua y 15 cc de solución de hidróxido sódico al 30 % se disuelven a la temperatura del ambiente 20 g de un fijador de la fórmula



25. A esta solución se añaden 20 g del colorante rojo de la fórmula



5.

10.

15.

20.

25.

disueltos en 500 cc de agua. Con esta solución se batana en un fular un tejido de algodón mercerizado, blanqueado, se le exprime hasta el 75 % de retención de peso, se le enrolla, se envuelve el rollo con una lámina de plástico y se le deja reposar durante 24 horas a la temperatura del ambiente. Luego se enjuaga el tejido, primeramente en agua fría y a continuación dos veces en agua hirviendo, durante 10 a 15 minutos, y se seca. Se obtiene un tejido teñido de rojo con buena resistencia al lavado y a la luz.

Si en vez del fijador de la fórmula (13) se emplea la misma cantidad del compuesto de diclorotriacina descrito en el Ejemplo 1 de la DT-AS 1.094.699, se obtiene una tintura mucho más clara.

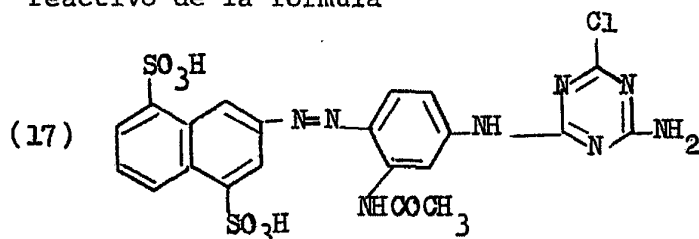
### Ejemplo 3

En un fular, con un efecto de expresión de 80 % en peso, se batana a la temperatura del ambiente un tejido de algodón con un baño acuoso que contiene por litro 20 g de carbonato sódico y 20 g de un fijador reactivo de la fórmula



5. y 30 cc de solución de hidróxido sódico al 30 %. Se exprime el tejido hasta una retención de peso del 90 %, se le enrolla, se le envuelve con una lámina de plástico y se le guarda 24 horas a la temperatura del ambiente. A continuación se enjuaga el tejido en frío y se le seca.

10. El género así tratado previamente se batana con un baño acuoso que contiene por litro 50 g de urea, 20 g de carbonato sódico y 15 g del colorante reactivo de la fórmula



15.

20. A continuación, sin secado intermedio, se le vaporiza durante 30 segundos con vapor saturado, se le enjuaga y se le enjabona en ebullición. Se obtiene un tejido teñido de amarillo que, en comparación con tejido no tratado previamente que se ha teñido de la misma manera, presenta un colorido notablemente más profundo, con buenas propiedades de resistencia a la mojadura y a la luz.

#### Ejemplo 5

25. Se batana en un fular un tejido de algodón blanqueado, empleando un baño acuoso que contiene por litro

20 g de un colorante directo C.I. 27 925,  
15 cc de solución al 30 % de hidróxido sódico y  
40 g de un fijador de la fórmula (16)

5. y procediendo de manera que se origine un incremento de peso de 70 %. A continuación se seca el tejido a 100° C, se le termofija a 150° C durante 5 minutos y se le enjuaga con agua, primeramente fría y luego, por dos veces, hirviente.

Se obtiene un tejido teñido de azul profundo.

10. Si en vez del fijador de la fórmula (16) se emplea el compuesto descrito en la DT-PS 633 691, Ejemplo 2, líneas 53 a 86, se obtiene una tintura mucho más débil.

#### Ejemplo 6

15. 10 g de un tejido de algodón que ha sido teñido o estampado de la manera ordinaria con el colorante directo C.I. 24 401 se batanan en un fular con una absorción de líquido de 75 % en peso empleando un baño acuoso que contiene por litro 40 g de un fijador de la fórmula
20. (11) y 15 cc de solución al 30 % de hidróxido sódico. A continuación se enrolla el género teñido, se le envuelve con una lámina de plástico y se le guarda durante 6 horas a la temperatura del ambiente. La tintura así tratada se enjuaga en frío, se enjabona en ebullición, se vuelve a enjuagar y se seca. Se obtiene un tejido teñido de azul
25. profundo con muy buenas propiedades de resistencia a la mojadura.

Del tejido que no ha sido sometido a un

tratamiento final con fijador se desprende, al enjabonarlo en ebullición, la mayor parte del colorante. Dicho tejido presenta además propiedades de resistencia a la mojadura muy empeoradas.

5.

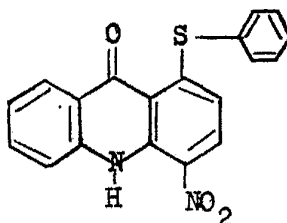
Ejemplo 7

En un fular de dos rodillos se batana un tejido mixto de 67 % en peso de poliéster y 33 % en peso de algodón con un baño que contiene por litro

3,6 g de un colorante de dispersión de la fórmula

10.

(18)



0,66 g de un colorante directo, C.I. 29 025,

15.

2 g de alginato sódico y

0,5 cc de ácido acético al 80 %

(efecto de expresión: 75 % en peso), se le seca a 100° C y se le termofija a 210° C durante 60 segundos.

20.

A continuación se batana el material de fibra con un baño que contiene por litro

40 g de un fijador de la fórmula (11) y

15 cc de solución al 30 % de hidróxido sódico

y se le vaporiza durante 45 segundos con vapor saturado de 100 - 102° C. Luego se le enjuaga continuamente en

25.

frío y en ebullición. Se obtiene un tejido teñido de amarillo que presenta muy buenas propiedades de resistencia a la mojadura, especialmente buena resistencia al lavado a 60° C.

Si en vez del fijador de la fórmula (11) se emplea la misma cantidad del fijador de la fórmula (15), se obtiene un resultado igualmente bueno.

5. En lugar de efectuar por vaporización la fijación del colorante directo, se la puede realizar también enrollando el tejido que ha sido batanado con el fijador, envolviéndolo con una lámina de plástico y guardándolo a la temperatura del ambiente durante 6 horas. A continuación se lava el tejido de la manera
10. indicada antes.

#### Ejemplo 8

En un fular de dos rodillos se batana a 20° C cretona de lana celulósica con un baño acuoso que contiene por litro

15. 15 g de un colorante directo, C.I. 24 401,  
15 cc de solución al 30 % de hidróxido sódico y  
30 g de un fijador de la fórmula (13).

20. Se exprime el tejido hasta una retención de 90 % en peso y se le vaporiza durante 5 minutos con vapor saturado de 100-102° C. A continuación se enjuaga la tñtura continuamente en frío y a 80° C. Se obtiene un tejido de lana celulósica teñido fuertemente de rojo, con buenas propiedades de resistencia a la mojadura.

#### Ejemplo 9

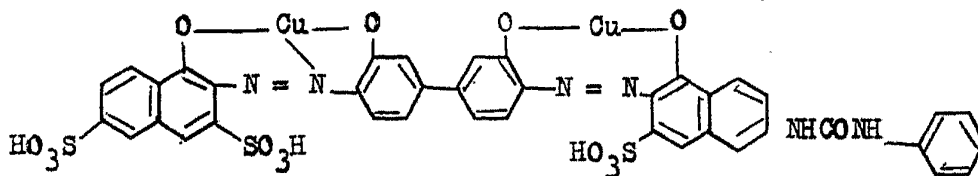
25. En una mezcla de 470 cc de agua y 30 cc de solución al 30 % de hidróxido sódico se disuelven a la

- temperatura del ambiente 30 g de un fijador de la fórmula (13). A esta solución se añaden 30 g de un colorante reactivo de color azul turquí, C.I. 74 460, disueltos en 500 cc de agua. Con esta solución se batana en un fular un
5. tejido de algodón mercerizado, blanqueado, se le exprime hasta el 75 % de retención de peso, se le enrolla, se le envuelve con una lámina de plástico y se le deja reposar a la temperatura del ambiente durante 24 horas. Luego se enjuaga el tejido, primeramente en agua fría y a continuación en agua hirviente, durante 10 a 15 minutos y se le seca. Se obtiene un tejido teñido de azul turquí profundo e igual, con buena resistencia al lavado y a la luz.
- 10.

- Si se tiñe exactamente igual que se ha
15. indicado antes pero sin adición del fijador de la fórmula (13) al baño de fulardeo, se obtiene un material teñido bastante más débilmente.

Ejemplo 10

- Un tejido de algodón teñido o estampado de modo
20. convencional con el colorante de la fórmula

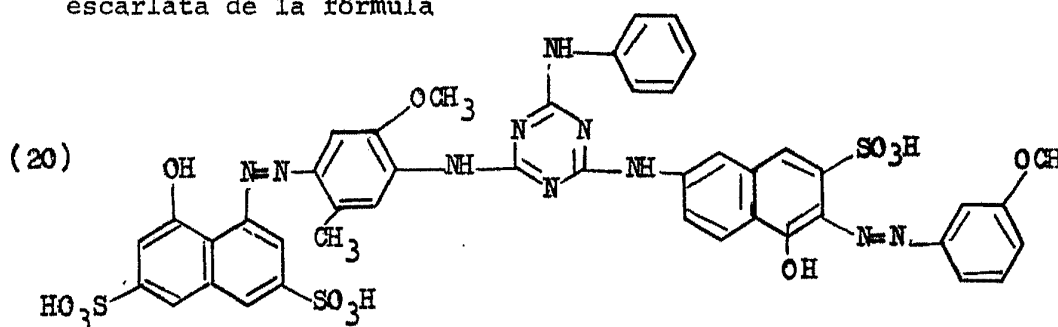


25. se batana en un fular con un baño acuoso que contiene por litro 30 g de un fijador de la fórmula (11) y 20 g de car-

5. bonato sódico. Se exprime el tejido hasta una retención del 75 % en peso y a continuación se le seca a 120° C durante 2 minutos. La tintura así tratada se enjuaga continuamente en frío y en caliente y se seca. Se obtiene un tejido teñido de azul profundo, con buenas propiedades de resistencia a la mojadura.

### Ejemplo 11

10. Se disuelven a la temperatura del ambiente 20 g de un fijador de la fórmula (15) en una mezcla de 485 cc de agua y 15 cc de solución al 30 % de hidróxido sódico. A esta solución se añaden 20 g del colorante escarlata de la fórmula



disueltos en 500 cc de agua. Con esta solución se batana en un fular un tejido de algodón mercerizado, blanqueado, se le exprime hasta el 75 % de retención, en peso, se le enrolla, se envuelve el rollo con una lámina de plástico y se deja reposar durante 6 horas a la temperatura del ambiente. Luego se enjuaga el tejido, primeramente en agua fría y a continuación dos veces en agua hirviente, durante 10 a 15 minutos y se seca. Se obtiene un tejido teñido de escarlata con igualdad y profundidad, de buena resistencia al lavado y a la luz.

Ejemplo 12

El fijador de la fórmula (11) puede sintetizarse de la manera siguiente:

5. A 5° C se dejan instilar en una solución de 54 g de 2-metoxi-4,6-dicloro-1,3,5-triacina en 50 cc de agua 41,6 g de cloruro de trimetil-(3-aminopropil)-amonio en 50 cc de agua, mientras se mantiene el pH de la solución entre 7 y 8 por adición de una solución de hidróxido sódico al 30 %. Luego se diluye la mezcla reaccional con 4000 cc de acetona y se separa por filtración el precipitado producido. Se obtienen 18 g de un compuesto blanco de la fórmula (11), con punto de fusión de 250° C.

Ejemplo 13

15. El fijador de la fórmula (13) puede sintetizarse de la manera siguiente:

20. A 40° C se disuelven en 50 cc de agua 32 g de 2-amino-4,6-dicloro-1,3,5-triacina. En esta solución se dejan instilar despacio 30,8 g de dicloruro de N,N,N-trimetilpropilen-diamonio en forma de solución acuosa al 21 % mientras se mantiene constante en 7 el pH de la mezcla reaccional por medio de una solución al 30 % de hidróxido sódico. Luego se evapora en vacío la mezcla reaccional y se extrae el residuo con etanol. Después de la exclusión del etanol se obtienen 59 g de un compuesto sólido de la fórmula (13).

Ejemplo 14

El fijador de la fórmula (15) puede sintetizarse así:

5. A 2° C, se suspenden en 50 cc de agua 12,5 g de 2,4-dicloro-6-isopropoxi-1,2,5-triacina. En esta suspensión se dejan instilar durante 5 horas 9,2 g de cloruro de trimetil-(3-aminopropil)-amonio disueltos en 30 cc de agua mientras se mantiene el pH de la suspensión a 7,5 por medio de una solución al 30 % de hidróxido
10. sódico. Se evapora la mezcla reaccional y se extrae con metanol el residuo. Después de excluir el metanol por destilación en vacío y de lavar el residuo con 200 cc de éter dietílico se obtienen 18 g del fijador de la fórmula (15).

15.

Ejemplo 15

El fijador de la fórmula (16) puede sintetizarse así:

20. Se suspenden en 300 g de mezcla de hielo y agua 42 g de cloruro de triclorógeno. En esta suspensión se dejan instilar, con agitación, 30,5 g de cloruro de trimetil-(3-aminopropil)-amonio disueltos en 200 cc de agua mientras se mantiene en 8 el pH de la mezcla reaccional por adición de una solución al 30 % de hidróxido sódico. Al cabo de 2 horas se aumenta la temperatura
25. hasta 25° C y se dejan instilar otra vez 30,5 g de cloruro de trimetil-(3-aminopropil)-amonio disueltos en 200 cc de agua. A continuación se aumenta la temperatura hasta 40° C

5. y se sigue agitando. Luego se evapora la mezcla reaccional y se extrae el residuo con metanol. Después de separar el metanol por destilación en vacío se obtienen 108 g del compuesto de la fórmula (16) en forma de residuo blanco.

Ejemplo 16

El fijador de la fórmula (12) puede sintetizarse así:

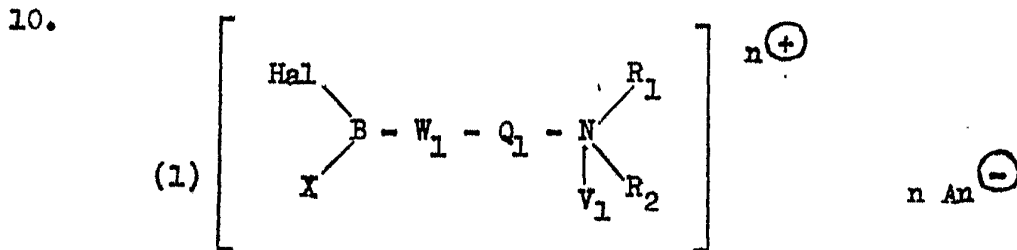
10. Se diluyen con 300 g de agua 90 g de una solución de dicloruro de N,N,N-trimetilpropilendiamonio y por adición de solución 2 N de hidróxido sódico se ajusta a pH 7. En la solución resultante se deja instilar a la temperatura del ambiente una solución de 13,5 g de 2-amino-4,6-difluoro-1,3,5-triacina en 50 g de acetona.
15. Por adición simultánea de solución 2 N de hidróxido sódico se mantiene el pH de la solución entre 7 y 7,5. Terminada la condensación, se evapora la mezcla reaccional bajo presión reducida y se extrae el residuo con etanol. Después de excluir el alcohol, se obtienen 25 g de un compuesto
20. de la fórmula (12), sólido y fácilmente soluble en agua.

-.-.-

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 7674/76 del 16 Junio 1976.

1. Procedimiento para teñir material de fibra de celulosa por colorantes aniónicos con rendimiento colorístico y solidez de tinte mejorados, especialmente en sus propiedades de resistencia a la mojadura de las tinturas producidas sobre el citado material de fibra de celulosa, caracterizado porque en su realización comprende esencialmente tratar el material de celulosa, antes de la tinción, durante ella o después de ella, con un compuesto catiónico fibrorreactivo de la fórmula



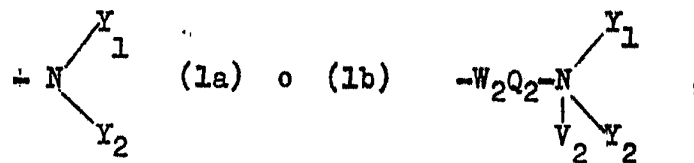
15. en la que

B significa un radical heterocíclico mononuclear o polinuclear,

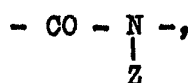
Hal significa un átomo de halógeno reactivo,

X significa halógeno, alcoxilo inferior, alquilitio inferior, fenoxilo, feniltio,  $-\text{NH}_2$  o el

20. grupo de la fórmula



25.  $\text{W}_1$  y  $\text{W}_2$  significan, independientemente uno de otro, el enlace directo,  $-\text{N}-$ ,  $-\text{SO}_2-\text{N}-$  o bien



- Z significa hidrógeno, alquilo inferior o hidroxialquilo inferior,
- 5.  $Q_1$  y  $Q_2$  significan cada uno, independientemente uno de otro, un radical alifático o cicloalifático,
- $R_1, R_2, V_1, V_2, Y_1$  e  $Y_2$  significan cada uno, independientemente uno de otro, alquilo inferior, alquilo inferior substituido por halógeno, por hidroxilo o por ciano o bencilo

10. o bien los pares de substituyentes

$R_1$  más  $R_2$  e  $Y_1$  más  $Y_2$ , independientemente uno de otro, significan cada uno, junto con el átomo común de nitrógeno, un anillo heterocíclico pentagonal o hexagonal,

15. o bien

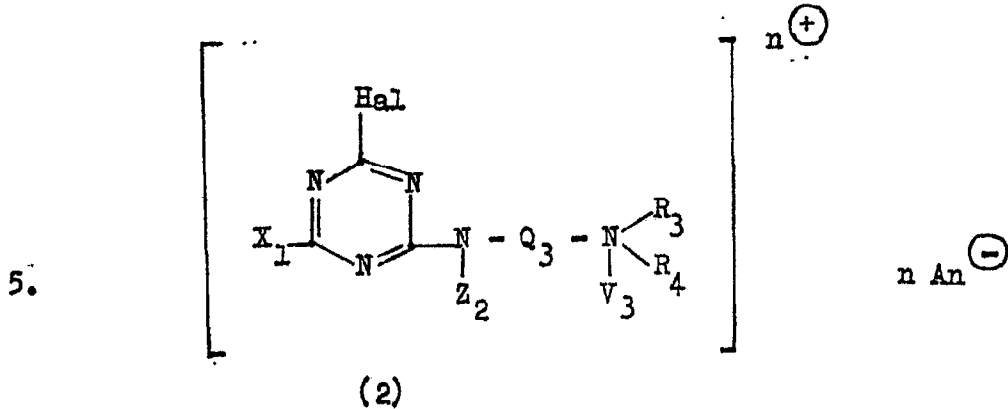
$R_1, R_2$  y  $V_1$  e  $Y_1, Y_2$  y  $V_2$  junto con el átomo de nitrógeno que los une significan cada uno un anillo piridínico;

20. o, en el caso de que  $W_1$  y  $W_2$  sean  $\begin{matrix} -N- \\ | \\ Z \end{matrix}$ ,
- 25.  $Z$  más  $V_1$  y  $Z$  más  $V_2$ , independientemente uno de otro, junto con la agrupación  $>N - Q_1 - N<$  o respectivamente  $>N - Q_2 - N<$  que los une significan también un radical heterocíclico divalente,

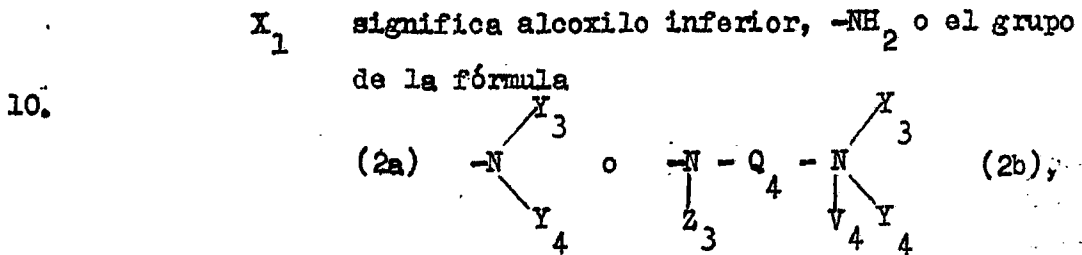
An<sup>⊖</sup> significa el anión de un ácido orgánico o inorgánico y

n significa 1 ó 2,  
con la condición de que un eventual tratamiento final  
se efectúe por el método del fulardeo.

5. 2. Procedimiento según la reivindicación 1,  
caracterizado por emplearse un compuesto de la fórmula  
(1) en el que B significa un anillo triacínico o piri-  
midínico.
10. 3. Procedimiento según una de las reivindica-  
ciones 1 y 2, caracterizado por emplearse un compuesto  
de la fórmula (1) en el que X significa alcoxilo inferior,  
-NH<sub>2</sub> o el grupo de la fórmula (1b).
15. 4. Procedimiento según una de las reivindica-  
ciones 1 a 3, caracterizado por emplearse un compuesto  
de la fórmula (1) en el que W<sub>1</sub> y/o W<sub>2</sub> significan - N<sub>1</sub> -  
2
5. Procedimiento según la reivindicación 4,  
caracterizado en que Z significa hidrógeno.
20. 6. Procedimiento según una de las reivindica-  
ciones 1 a 5, caracterizado por emplearse un compuesto  
de la fórmula (1) en el que Q<sub>1</sub> y Q<sub>2</sub> significan cada uno  
un grupo alquilénico.
25. 7. Procedimiento según la reivindicación 6,  
caracterizado en que Q<sub>1</sub> y Q<sub>2</sub> significan etileno o pro-  
pileno.
8. Procedimiento según la reivindicación 1,  
caracterizado por emplearse más selectivamente un compues-  
to de la fórmula general (1) con la estructura



en la que



15.  $\text{Q}_3$  y  $\text{Q}_4$  significan, independientemente uno de otro, alquileo con 2 a 4 átomos de carbono,

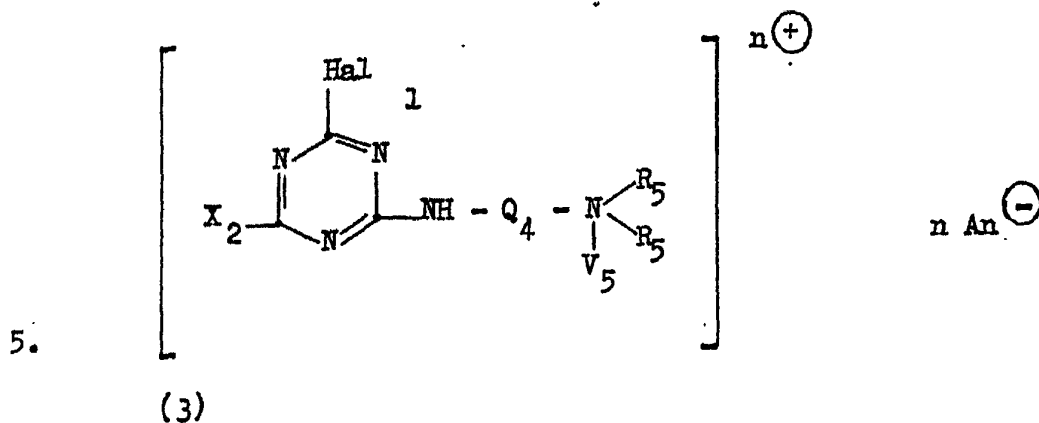
$\text{Z}_2$  y  $\text{Z}_3$  significan, independientemente uno de otro, hidrógeno, metilo o etilo,

$\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$ ,  $\text{Y}_3$  e  $\text{Y}_4$  significan cada uno alquilo inferior,

20.  $\text{V}_3$  y  $\text{V}_4$  significan cada uno alquilo inferior o bencilo

Gal,  $\underline{n}$  y An<sup>-</sup> tienen el mismo significado que en la reivindicación 1.

25. 9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por emplearse especialmente un compuesto triarínico de la fórmula

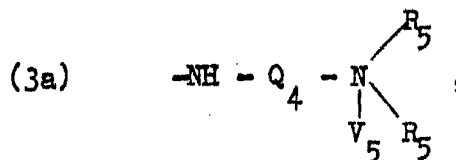


en la que

$\text{Hal}_1$  significa flúor o cloro,

$\text{X}_2$  significa alcoxilo inferior,  $-\text{NH}_2$  o el

10. grupo de la fórmula



$\text{Q}_4$  significa etileno o propileno,

15.  $\text{R}_5$  significa metilo o etilo,

$\text{V}_5$  significa metilo, etilo o bencilo y

$\text{An}^{(-)}$  y  $n$  tienen el mismo significado que en la reivindicación 1.

10. Procedimiento según la reivindicación 9,

20. caracterizado por emplearse más especialmente un compuesto triacínico de la fórmula (3) en el que  $\text{X}_2$  representa alcoxilo inferior y  $\text{Hal}_1$  representa cloro.

25. 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado en su realización por efectuarse por un método de fulardeo el tratamiento del material de celulosa con el compuesto catiónico de las fórmulas (1) a (3).

12. Procedimiento según la reivindicación 11,

caracterizado por efectuarse antes de la tinción, durante ella o después de ella el tratamiento del material de celulosa.

5. 13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado por efectuarse preferentemente antes de la tinción o durante ella el tratamiento del material de celulosa.

10. 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 11 a 13, caracterizado por efectuarse por el método de batanado y permanencia en frío el tratamiento del material de celulosa.

15. 15. Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado por efectuarse durante la tinción el tratamiento del material de celulosa por el método de batanado y tratamiento en frío.

20. 16. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por efectuarse por el método de extracción, antes de la tinción o durante ella, el tratamiento del material de celulosa con el compuesto catiónico de las fórmulas (1) a (3).

17. Procedimiento para teñir material de fibra de celulosa por colorantes aniónicos con rendimiento colorístico y solidez de tinte mejorados.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 33 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 15 Junio 1977

459812

P. a. a.

p. p. JAIME ISERN

Firmado: JOSE F. NIETO