

175900



P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

175900

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE AGLUTINANTES ENDURECIBLES DE EMULSIONES, ESPECIALMENTE PARA EL ESTAMPADO DE PIGMENTOS", a favor de la razón social suiza CIBA Sociéte Anonyme, domiciliada en Basilea (Suiza).-

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a la preparación de aglutinantes de emulsiones, según se emplean actualmente, preferentemente, para la fijación de pigmentos sobre materias fibrosas. Por materias fibrosas se entiende, en el sentido del procedimiento, en primer lugar, tejidos de materias textiles fibrosas propiamente dichas, y asimismo también: el papel, el cuero, los trenzados de paja, y similares.

5.

Es conocida (según la patente suiza Nº 213.035, de la propia peticionaria), la preparación de aglutinantes endurecibles de emulsiones para la estampación de pigmentos que contienen, como fase exterior, acuosa, una solución de caseinato alcalino, formaldehído y, de acuerdo con una forma preferente de ejecución del procedimiento, por lo menos, una substancia que, con formaldehído, forma productos de condensación endurecibles, como vg., urea, tiourea, guanidina, dicianidamida,

10.

15.

17500



5. melamina y similares. A este fin, siempre se trata de sustancias con carácter de amidas, las cuales son conocidas como componentes de las llamadas resinas de amida-formaldehído. Estos aditamentos que forman resinas, existen en el procedimiento conocido esencialmente en forma de los productos de condensación primarios hidrosolubles, es decir, de combinaciones de metilol. La fase interior, oleaginosa, consiste de un líquido orgánico, no miscible con agua, el cual, de preferencia, no hierve bajo 100° , ni esencialmente encima de 200° , es decir, con un punto de ebullición que, preferentemente, no quede por debajo de los 100° , ni esencialmente encima de los 200° .

10. Los aglutinantes de emulsiones que se obtienen según este procedimiento, ofrecen el inconveniente que contienen cantidades mayores de formaldehído, en parte en forma libre, o sinó, a lo menos, fácilmente dissociable, lo cual se va manifestando, de un modo desagradable, durante la elaboración.

15. Ahora bien, se ha encontrado que se puede evitar esta circunstancia, si se emplean, en lugar de las combinaciones de metilol de las sustancias con características de amidas anteriormente citadas, los éteres hidrosolubles de dichos compuestos de metilol, que se obtienen de modo ya conocido, por ejemplo, de las combinaciones de metilo, por transformación con los alcoholes respectivos, o por condensación de los amidacompuestos con formaldehído, en presencia de los alcoholes en cuestión. Para la eterificación se prestan, en el sentido del procedimiento, los alcoholes alifáticos, miscibles en agua, que contienen uno o varios grupos OH, o sean: alcohol metílico, alcohol etílico, glicol, glicerina, alcohol isopropílico, etc.

20. Como ejemplos de tales productos de eterificación, se

25.

30.



1,5000

citan: éter dimetílico-dimetilolura, éter dietílico-dimetilol-
urea, éter metílico-hexametilolmelamina, éter glicólico-hexa-
metilolmelamina, etc.

5. La mayoría de estos éteres son fácilmente solubles en el agua y, además, bastante estable en disolución neutra, acuosa, es decir, que disocian sólo paulatinamente el alcohol respectivo, ó análogamente, el formaldehído. Por consiguiente, pueden ser combinados, ventajosamente, con soluciones de caseinato alcalino de reacción aproximada a la neutralidad,
10. las cuales son fácilmente coaguladas y endurecidas mediante formaldehído, o combinaciones que disocian formaldehído, sin necesidad de tomar medidas especiales de precaución. Es sabido que la caseína se presta, de una manera notable, como emulgen-
te para las emulsiones de "aceite en el agua". La ventaja
15. particular que la caseína acusa, en comparación con otros emulgentes y medios de espesamiento y espesantes hidrosolu-
bles, consiste en la circunstancia de que durante el calenta-
miento juntamente con compuestos de metilol eterificados,
que se emplean según el invento, a pesar de la estabilidad
20. relativamente buena de la solución acuosa común, se endurece
igualmente, siendo simultáneamente incorporada como componente
insoluble en las masas resinosas que se van formando. Es sor-
prendente que este endurecimiento se produzca, asimismo,
sin la actuación de catalizadores, lo mejor a temperaturas
25. más allá de los 100°. Por lo tanto, quedan remanentes sobre la
fibra, después del endurecimiento, prácticamente sólo cuerpos
insolubles, lo cual resulta de máxima importancia para la
solidez al agua y al lavado de los efectos de estampación.

30. Con respecto a la fase oleaginosa, corresponde el pre-
sente procedimiento, en lo esencial, al de la patente suiza



115000

- citada al principio. Además de los líquidos que se indican, como: clorobenzol, bencina para laca, sangajol, xilol, tetralina, se citan a título de ejemplo: toluol, ligroína, decahidronaftalina, dipenteno, tricloroetileno, y similares. El líquido orgánico no debe tener un punto de ebullición esencialmente por debajo de los 100°, ni esencialmente más allá de los 200°, y no debe ser miscible con agua, sinó a lo sumo, parcialmente. En caso dado, puede asimismo contener componentes no volátiles, como vg., resinas sintéticas, solubles en aceite, como vg., resinas de carbamida-formaldehído butiladas, además: caucho, caucho clorado, celulosas de etilo, o bencilo, resinas de polivinilo, poliestirol, aceites secantes, parafina, ceras, etc.

- La preparación de los nuevos aglutinantes de emulsiones, efectúase normalmente en forma que, primero, se disuelve en agua, caseína ácida por adición de uno de los usuales medios de desintegración alcalinos, como vg., amoníaco, lejía de sosa, borato sódico, trietanolamina, etc. Si se emplea caseína ácida, purificada según el procedimiento de la patente suiza nº 228.932, se obtienen emulsiones particularmente estables y finamente dispersas. En la cola de caseína que se va originando, se emulsiona una cantidad suficiente para el espesamiento del líquido orgánico. Antes, durante o después del emulsiónamiento de este último, se adiciona al compuesto que forma la resina de amida, el éter metilol-metílico. La fase acuosa de la emulsión puede contener, además de la solución de caseína, aún otras substancias de acción emulsionante o dispersante, como vg., sulfuricinoleatos, sulfonatos de alcoholes grasos, y similares, o bien otros aglutinantes, como vg., éteres celulósicos hidrosolubles, almidón, dextrina, goma arábica, alcohol



175000

27/10/19

polivinílico, productos de condensación hidrosolubles de alcoholes polivalentes y ácidos polibásicos, dispersiones de caucho, etc.

5. A los aglutinantes de emulsiones nacientes, que presentan consistencia fluidoviscosa hasta unguentosa, se pueden adicionar las sustancias más variadas, propias para la refinación de las fibras, en forma disuelta o finamente dispersa. Como adiciones de esta índole entran en consideración, principalmente, las materias colorantes insolubles, los medios de carga, emolientes, amortiguadores, etc.

10. La aplicación de preparados de esta índole se efectúa, preferentemente, por medio de máquinas impresoras; si bien pueden ser aplicados sobre las materias fibrosas, extendiéndolos con o sin ayuda de patrones, en caso de, mediante pulverización.

15. La fijación de los efectos obtenidos se realiza convenientemente, por medio de un breve tratamiento en caliente, durante el cual puede ser acelerada o mejorada por la acción de ácidos, o de sustancias de reacción ácida en forma líquida o evaporada. Asimismo se obtiene, en determinados casos, a temperatura ordinaria, con o sin la acción de medios de endurecimiento, una fijación suficiente. Las estampaciones obtenidas pueden distinguirse por elevada solidez al lavado. Los siguientes ejemplos sirven para mayor claridad en la descripción del procedimiento, si bien no limitan la protección del mismo a los ejemplos indicados. Las partes que se indican, significan partes en peso.

EJEMPLO 1.

30. 52,5 partes de caseína ácida son disueltas, bajo adición de 5 partes de amoníaco, al 22 %, y 2 partes de fenol



- en 340,5 partes de agua. La solución obtenida se mezcla con 25 partes de butanol y 85 partes de éter dimetílico-dimetilolurea, habiéndose emulsionado en la misma, anterior o posteriormente, mediante un agitador automático de marcha rápida,
5. 450 partes de bencina para laca del punto de ebullición de 140-200°. Se obtienen 960 partes de un aglutinantes liso, viscoso, que queda invariadamente estable durante un tiempo prolongado, en el cual se amasan 40 partes de blanco de titanio finamente triturado. La pasta obtenida es estampada sobre
10. viscosa brillante, y el tejido es calentado durante 10 minutos, a 140°. Se obtienen fuertes efectos en mate, que acusan muy buena solidez al lavado y rozamiento, sin rigidez del género digna de mención. Si se emplea rojo de óxido férrico, en lugar del blanco de titanio, se obtienen estampados de un
15. vivo color pardo. La fijación se puede asimismo efectuar, por la acción de vapores ácidos, a temperaturas que excedan poco de los 100°.

EJEMPLO 2.-

- 300 partes de una disolución de caseinato sódico, al
20. 10 %, son diluídas con 40 partes de agua y 20 partes de butanol, después de lo cual se adicionan 100 partes de un producto resinoso, viscoso, pero fácilmente soluble en el agua, el cual ha sido obtenido de éter dimetílico-dimetilolurea, por calentamiento hasta producirse un jarabe que ya no cristaliza
25. y que forma una película clara. Mediante un dispositivo adecuado, son seguidamente emulsionadas en el mismo, 500 partes de una solución al 1 % de caucho bruto en nafta Solvent . Se obtiene un aglutinante fluido viscoso, que al desecarse forma una película clara, al cual se adicionan, vg., 40 partes de
30. una suspensión de pigmentos acuosa, conteniendo un 30 % del



azocolorante de 1-amino-2-nitro-4-clorobenzol/diazotado y de la anilida del ácido acetoacético, un 30 % de dextrina, y un 1,5 % de sulfonato sódico del alcohol laurílico. Se obtiene una pasta de estampar débilmente viscosa, la cual es estampada sobre satén de lana celulósica y fijada, seguidamente, durante diez minutos, a 150°, dando efectos de estampado vivos y sólidos al lavado, que producen una rigidez del tejido apenas perceptible.

5.

EJEMPLO 3.

10.

18 partes de caseína ácida, purificada según la patente suiza Nº 228.932 -Ejemplo 4-, son diluídas en 203 partes de agua, con aditamento de 2 partes de bórax. A la solución obtenida, de reacción casi neutra, se añaden 4,5 partes de aceite de ricino altamente sulfonado, y 22,5 partes de hollín

15.

de gas, dispersando este último lo más finamente posible mediante un molino para la trituración de colores. La suspensión de pigmentos se mezcla con 200 partes de una disolución de éter metílico-hexametilolmelamina, transformada por evaporación en un jarabe al 70 %, en lo cual se obtiene una tinta colorante

20.

fluída. Esta es espesada por incorporación y emulsionamiento de 550 partes de una disolución de clorobenzol al 5 %, de una resina sintética soluble en aceite, vg., de una resina de urea-formaldehído-butanol, hasta que forma una pasta viscosa, que se presta bien para la estampación. Como sea que la misma

25.

no contiene catalizadores ácidos, puede conservarse prácticamente invariada durante varias semanas. Estampada sobre tela de algodón y endurecida a 160°, durante cinco minutos, proporciona hermosos efectos negros, que resisten sin dificultad a un lavado, incluso de ebullición repetida. En lugar de hollín

30.

de gas, puede asimismo emplearse, vg., la N-dihidro-2,1,1',2'-



-antraquinonacina, la cual igualmente proporciona estampados muy sólidos.

EJEMPLO 4.

5. En 75 partes de una disolución neutra, al 11 % de caseinato de trietanolamina, la cual además contiene 1,75 partes de butanol y 0'25 partes de citrato disódico, se emulsionan mediante un agitador automático de marcha rápida, 675 partes de tricloroetileno. La emulsión es diluída con 80 partes de agua, adicionándose seguidamente 70 partes de éter metílico-
10. -hexametilolmelamina. El aglutinante que se origina tiene una substancia seca de sólo aproximadamente un 7,8 %, resulta estable durante un tiempo prolongado, pero deja al desecarse un residuo notablemente endurecible.

15. La aplicación puede efectuarse, vg., de modo que se adicionan a 9 partes del aglutinante, 1 parte de una pasta conteniendo un 15 % de ftalocianina de cobre finamente dispersa, un 5 % de celulosa de metilo, y un 80 % de agua. Se obtiene un colorante de estampar liso, viscoso, que estampado sobre algodón y tejidos de lienzo proporciona vivos efectos de color.
20. Los géneros estampados, después de haber estado tendidos durante 24 horas, acusan una notable solidez al lavado, la cual es mejorada, ulteriormente, vg., por vaporización ácida, o breve calentamiento a temperaturas entre 140° y 200°.

25. Si en lugar de la ftalocianina de cobre se emplea una cantidad correspondiente del colorante que se va formando por copulación de 1-amino-2-metil-4-clorobenzol diazotado con ácido 2,3-oxinaftoico-4-cloro-2'-metilanilida, entonces se obtienen estampados de un rojo vivo, y de una igualmente muy buena solidez a la luz y al lavado.



EJEMPLO 5.

5. 5 partes de caseinato sódico son disueltas con adición de 10 partes de alcohol butílico, en 185 partes de agua. En la solución obtenida son emulsionadas 800 partes de bencina, del punto de ebullición 100-140°, por lo cual se obtiene una hermosa pasta en forma de pomada.

10. 640 partes de esta emulsión son diluidas con una disolución de 8 partes de éter dietílico-dimetilolurea cristalizado, en 342 partes de agua, adicionándose, finalmente, 10 partes de una suspensión acuosa que contiene 3 partes de pigmento negro de óxido férrico, y 1 parte de caseinato sódico.

15. Mediante el baño tintóreo obtenido, se trata con el fulard (Jigger), un trozo de popelina de algodón, con lo cual se va originando una coloración gris plateada uniforme (acusando buena igualación). Después de secado, se impregna el tejido con una solución que contiene, en 1000 partes, 10 partes de ácido fórmico y, además, un emoliente, después de lo cual se vuelve a secar, calandrando en caliente.

20. El tacto del tejido no es influido prácticamente por la coloración de buena solidez a lavado y rozamiento.

EJEMPLO 6.-

25. Se prepara una suspensión de pigmentos, débilmente viscosa, de 25 partes de colorante pigmentoso rojo escarlata, que es obtenido por copulación de 2,5-dicloroanilina diazotada con ácido 2,3-oxi-naftoico-o-anisídida, 7 partes de caseinato amónico puro, 2 partes de sulfuricinoleato, 1 parte de ciclohexanol, y 65 partes de agua. Esta es diluida con 200 partes de agua, adicionándose 100 partes de éter hexametilolmelamin-glicólico. En la solución resinosa pigmentada obtenida, se
30. emulsiona, con ayuda de un agitador de marcha rápida, 600 par-



175900

tes de una disolución de celulosa de etilo al 1 %, en una mezcla de dipenteno y toluol en la proporción de 1:2.

5. Se obtiene una pasta de estampar hermosa, lisa y viscosa, que es aplicada sobre tejidos de vidrio o de nilón, mediante una máquina de estampar. Los estampados son expuestos, durante 5 minutos, a una temperatura de 150^o, después de lo cual resultan fijados de modo excelente. Se los puede hervir, vg., durante un tiempo prolongado, en disoluciones de jabón y sosa, sin que pierdan el color.
10. Como es natural, queda sobreentendido que la protección que se recaba para la invención, no queda limitada a los ejemplos de ejecución práctica indicados en la descripción, pues la protección se extiende a todas aquellas formas equivalentes de ejecución basadas en la solución lograda por el invento.
- 15.

NOTA

20. Hecha la descripción del presente invento, se hace constar que esta solicitud se acoge a la prioridad de la patente No. 7045, depositada en Suiza el día 28 de Noviembre de 1945, y se declaran como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:

25. 1ª.- Procedimiento para la preparación de aglutinantes endurecibles de emulsiones, especialmente para el estampado de pigmentos, caracterizado porque se emplea como fase exterior, acuosa, una disolución que contiene caseína ácida, disuelta mediante una substancia alcalina, y una combinación



175900

de metilol hidrosoluble, eterificada mediante un alcohol alifático, miscible con agua, de una substancia con carácter de amida, propia para formar con formaldehido resinas de amida-formaldehido endurecibles, y como fase interior, oleaginosa, un líquido orgánico, miscible con agua a lo sumo parcialmente, cuyo punto de ebullición no queda esencialmente por debajo de los 100°, ni esencialmente por encima de los 200°.

5. 2ª.- Procedimiento para la preparación de aglutinantes endurecibles de emulsiones, especialmente para el estampado de pigmentos, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se emplea caseína purificada.

10. 3ª.- Procedimiento para la preparación de aglutinantes endurecibles de emulsiones, especialmente para el estampado de pigmentos, según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque la adición del éter del compuesto de metilol se efectúa antes, durante o después del emulsionamiento del líquido orgánico.

15. 4ª.- Procedimiento para la preparación de aglutinantes endurecibles de emulsiones, especialmente para el estampado de pigmentos, caracterizado porque el aglutinante de emulsión contiene como fase exterior, acuosa, una disolución conteniendo caseína ácida, disuelta mediante una substancia alcalina, así como una combinación de metilol hidrosoluble, eterificada mediante un alcohol alifático, miscible con agua, de una substancia con carácter de amida que puede formar, con formaldehido, resinas de amida-formaldehido, y como fase interior, oleaginosa, un líquido orgánico, miscible con agua, a lo sumo en parte, cuyo punto de ebullición no queda esencialmente por debajo de los 100°, ni esencialmente por encima de los 200°.

20. 5ª.- Procedimiento para la preparación de aglutinantes

25. 30.

175500



endurecibles de emulsiones, especialmente para el estampado de pigmentos, según la reivindicación 4ª, en el que el aglutinante de emulsión contiene caseína purificada.

5. 6ª.- Procedimiento para la preparación de aglutinantes endurecibles de emulsiones, especialmente para el estampado de pigmentos.

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

10. Madrid, a 27 de Noviembre de 1946.

CIBA Sociéte Anonyme.

p.a.

L. D.