



29 ENL.

18.1932

de fases dispersadas.

El estampado y tinte de telas se ha hecho desde muy antiguo con colores solubles que se aplican en solución, y se fijan en las fibras por acción química. El
5 estampado corriente de tejidos se hace ordinariamente con soluciones acuosas de tintes que contienen agentes espesadores solubles en agua en cantidad suficiente para retardar el esparcimiento del color en la tela después del estampado. El tinte se fija en la tela por algún procedimiento químico, y luego el agente de unión se separa de la
10 tela por lavado. El tiempo y los gastos que supone este tratamiento ulterior unidos al elevado coste originario del color en los tintes resistentes a la luz y al lavado ha constituido un problema capital en el estampado de textiles. Un problema no resuelto ha sido la reproducción
15 de dibujos muy finos. Como las pastas esparcidas sobre la tela después del estampado, cuando son lo bastante finas para quitarlas bruscamente de grabados finos dan dibujos borrosos, ha resultado imposible usar cilindros de
20 fotograbado o grabados de máquina y de tinte extremadamente finos. Las tentativas de modificar estas pastas añadiéndoles agentes humectantes y por emulsificación de aceites en ellas, no ha resuelto las dificultades básicas.

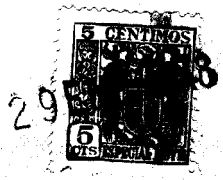
El empleo de pastas de estampado de lacas coloreadas ordinarias (que, en esta solicitud, se definen como dispersión de color en vehículos consistentes en una
25 solución de un agente de unión resistente al agua, plástico o formador de películas sólidas, tal como un derivado



181932

de celulosa o resina, en un disolvente orgánico o mezclas de disolventes), se ha intentado para superar las dificultades de las pastas de la técnica anterior, pero no ha tenido éxito comercial. Son relativamente pocas las composiciones de laca que resistan el lavado y la limpieza en seco, y las lacas han sido también en general inaceptables por el hecho de que las telas estampadas con ellas desarrollan un tacto rígido indeseable, además de la necesidad de usar grandes cantidades de color para obtener matices oscuros y de la tendencia de las marcas de color a pasar por rozamiento a otras telas y dejar una señal (lo que se llama "correrse"). El uso de lacas para teñir se ha intentado y ha fracasado por las mismas razones y además por la adicional de que los pigmentos tienden a formar coque y a depositarse en las lacas muy finas, útiles para penetrar la tela.

Recientemente se ha desarrollado un nuevo tipo de pastas para estampado textil que elimina los inconvenientes de las pastas corrientes de estampado de tinte y evita las dificultades que se encontraban en las partes de estampado de lacas de la técnica anterior. Estas nuevas pastas son emulsiones en las cuales una fase exterior continua de laca inmiscible con agua se espesa por medio de una fase acuosa interior que es por lo menos un veinte por ciento de peso de la emulsión total. Con preferencia, el agente de unión de la laca es originariamente soluble en los disolventes orgánicos ordinarios y que puede convertirse al estado insoluble después



181932

del estampado y especialmente una resina sintética de fácil polimerización al calor de la que son los mejores ejemplo las resinas plastificadas del tipo de urea-formaldehido.

5 El uso de pastas con arreglo a este invento permite emplear pigmentos baratos y evita el tratamiento ulterior que exigen las pastas de estampado corrientes. Además estas nuevas pastas se separan definitivamente a un de los mas finos cilindros de fotograbado, aunque se espesen lo bastante para impedir su esparcimiento en la tela; esto hace posible un estampado mucho más fino del que puede obtenerse con 10 las pastas usuales. El tacto comunicado a las telas por estas nuevas pastas es mucho menos que el comunicar a telas similares por las pastas de laca ordinarias que tienen el mismo agente de unión, la cantidad de color necesaria para 15 producir matices oscuros se reduce en gran manera, y se elimina virtualmente el corrimiento.

También se han sugerido para el tinte de pegos comprimido emulsiones de lacas pigmentadas que contienen agentes de unión similares y han tenido cierto éxito; pero el 20 problema de la distribución de pigmento en estos baños de tinte ha sido una grave dificultad. Muy a menudo solo se necesita una pequeña cantidad de pigmento en una fase de laca diluida; y la sedimentación y agregación de pigmento hace insólitamente difícil el problema de la coloración uniforme. 25

Yo he inventado un medio de resolver el problema de la distribución de pigmento en baños diluidos, de tintes de laca pigmentada y de mejorar además las propiedades de las



181932

23E

5 pastas de estampar de emulsión de laca en agua. Mi procedimiento comprende el uso de emulsiones de fases múltiples en las cuales el agua es una fase, un agregado concentrado de disolvente y resina y resina pigmentada es otra fase, y una laca de contenido de sólidos muy bajo, que es solo parcialmente miscible con la laca de disolvente y resina pigmentada de que se forma el agregado es la tercera fase.

10 La fase de agregado de disolvente y resina pigmentada se hace dispersando pigmentos en una solución bastante concentrada de un agente de unión que comprende una resina sintética termo-convertible al calor, de manera que el pigmento permanezca dispersado en la laca resultante. Por lo menos deben usarse dos volúmenes de agente de unión

15 por uno de pigmento ya que por lo menos todo este agente se necesita para retener el pigmento fuertemente en la tela. La mezcla de disolventes elegida debe ser no inmiscible con agua, aunque una parte de ella puede ser miscible con agua por sí sola. El disolvente no necesita

20 poder diluir infinitamente la solución de resina; con preferencia es uno que produzca cierta precipitación de la resina con importante reducción del contenido de la misma.

25 La laca baja en sólidos debe contener con preferencia un máximo de 10% de materia no volátil, particularmente cuando se desea la economía y un tacto reducido y con mayor preferencia el contenido no volátil debe ser lo más bajo que sea posible y compatible con la producción de una emulsión estable, actuando la solución no volátil



181932

de esta laca esencialmente como un agente emulsionante para el agua empleada. A la función importante de esta laca contribuye el disolvente. Este debe ser capaz de diluir la fase de laca pigmentada cuando se añade en pequeñas cantidades, pero debe causar nubosidad cuando se añade en cantidades mayores. Esto da por resultado la formación de una fase dispersada de agregado de disolvente y resina pigmentada en la laca baja en sólidos; la formación de copos del pigmento con insuficiente resina para protegerlo se impide porque el pigmento está retenido fuertemente en el agregado de disolvente y resina dispersado.

Estas dispersiones del agregado de disolvente y resina pigmentada en laca poco densa, sedimentan muy rápidamente y a menudo no son fáciles de dispersar de nuevo, la función del agua en la emulsión es impedir esta sedimentación y preservar la estructura deseada. Por tanto, aunque, pueden mezclarse dos fases, de laca y emulsionarse luego el agua, yo prefiero emulsionar con agua por lo menos una fase y con preferencia las dos antes de mezclarlas.

Puede usarse cualquier resina termo-convertible con tal de que se disponga de disolventes de las propiedades deseadas. Yo he empleado con éxito resina de urea-formaldehído (incluyendo resinas hechas de sus homólogos y derivados, tales como: tiourea, ácido cianúrico, biuret, malamina, etc.) las resinas alquídicas termo-convertibles solubles (las modificadas con bajos porcentajes de ácidos grasos) las resinas fenólicas termo-convertibles y simila -

29E

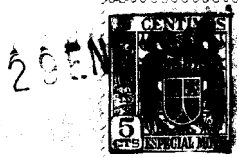


181932

res.

Los disolventes usados variarán según la resina. Así, con urea y las resinas alquídicas oleosas más cortas, el disolvente original puede ser una mezcla de un alcohol y un hidrocarburo aromático, con algunos terpenos si se desea, el disolvente diluyente añadido a la laca baja en sólidos, pueden ser hidrocarburos alifáticos o aromáticos o una mezcla de unos y otros. Con las alquídicas oleosas más largas que son solubles en hidrocarburos aromáticos, pueden usarse los alifáticos como diluyentes; estas alquídicas que contienen suficientes ácidos grasos para ser solubles en hidrocarburos alifáticos están más allá del estado fácilmente termo-convertible y no pueden usarse solas. Con las resinas fenólicas; pueden usarse alcoholes como disolventes originarios y varios hidrocarburos como diluyentes. Debe observarse que la tendencia a la inmiscibilidad aumenta siempre por la incorporación de pigmento a la laca de resina; esto debe siempre tenerse en cuenta.

Quando mi invento se usa en las pastas de estampado de emulsión de laca en agua, permite diluir el color el matiz deseado con una laca diluyente muy baja en sólidos, sin peligro de determinar la agregación del pigmento. Este permanece protegido por la misma cantidad de resina, y así es resistente al lavado y a la fricción. Además, el agregado de resina y pigmento se deposita en islas mucho más discontinuas que en la forma concentrada, al paso que la laca diluyente deposita pequeños sólidos;



181932

como resultado, el "tacto" de la tela se mantiene a un mínimo.

5 En las operaciones de tinte, cuando la tela se impregna totalmente, es aún más importante la reducción de la resina depositada; y mi método permite un tinte eficaz de pigmento con un mínimo absoluto de depósito de resina, al propio tiempo que mantiene la uniformidad de las distribuciones de pigmento.

10 Ejemplos típicos de mi invento son los siguientes:

EJEMPLO I

Pasta de estampado de resina alquídica

Se hace una laca mezclando, en partes de peso:

	Solución de resina alquídica: 50% en toluano	20
15	Aceite de pino	8
	Solvesso nº 3 (disolvente de petróleo hidrogenados, campo de ebullición 175 (210°C))	28
	En esta laca se emulsiona, en partes de peso:	
20	Una pulpa acuosa al 16 1/2 % de Lithosol, Blueg G. L.	20
	Agua	24
		<hr/>
		100

25 La resina alquídica de esta laca es italato de glicerol modificado con 33% de ácidos grasos de aceite de soya; puede fraccuar al calor. Es soluble en hidrocarburos aromáticos y precipita al diluirla más con hidrocarburos alifáticos o con mezclas que contengan cantidades importantes de alifáticos.

La tendencia de esta laca a la inmiscibilidad



29

181932

con disolventes añadidos aumenta por pigmentación como en toda resina.

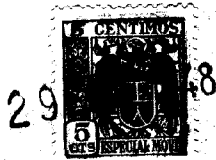
EJEMPLO II

Emulsión reductora de agua en laca

5	Se hace una laca mezclada en partes de peso:	
	Una solución de 50 resina alquidica; 15 aceite de pino; 35 solvesso número 3	1.20
	Una solución al 15% de caucho en solvesso nº 2 (disolvente de petróleo hidrogenado campo de ebullición 135-177°C.	1.00
10	En esta laca se emulsiona una mezcla en partes de peso de Cloruro sódico	0.15
	Solvesso número 2	22.00
	Solución de tanino sulfonado al 35%	0.12
15	Acido acético	0.06
	Agua	75.47
		<hr/> 100.00

20 La resina alquidica es una resina de ftalato de glicerol modificado con aceite secante al 40%, que es libremente soluble en disolventes de petróleo hidrogenado, a distinción de la resina alquidica del ejemplo I.

25 Esta emulsión no pigmentada contiene 0.75% de sólidos; la fase de laca contiene unos 3% de sólidos. Puede mezclarse con la emulsión pigmentada del ejemplo I (13.2 % sólidos, fase de laca unos 18 % sólidos) en proporciones de 1 a 1, y más altas para producir un sistema de tres fases en el cual la laca diáfana baja en sólidos en la fase exterior, y el agua y el agregado de disolven-



18 1932

te y resina que contiene pigmento son las fases interiores. El examen microscópico de la mezola indica que las dos fases dispersadas están en contacto muy íntimo entre sí. Las mezclas son estables, y los estampados hechos con ellas muestran la misma resistencia al lavado y a otras influencias que los hechos en el ejemplo I.

EJEMPLO III

Resina de urea-formaldehído

Se hizo una emulsión de una laca que contenía en partes de peso:

Solución de resina de urea-formaldehído soluble en disolventes (50 resina, 30 butanol, 20 xileno)	12.0
Etil-celulosa (47% etoxil; viscosidad 10 centipoises)	10.0
Butanol	4.0
Solvesso número 2	44.0
y una fase acuosa que contenía en partes de peso:	
pulpa amarilla de bencidina (base seca)	2.0
agua	28.0
	<hr/>
	100.0

La laca contiene unos 23 % de sólidos, y la emulsión 16 %. Puede reducirse con la emulsión diluyente del ejemplo 2, para dar resultados análogos. También puede reducirse con otras emulsiones no pigmentadas tal como las siguientes:

EJEMPLO IV

Emulsión reductora de etil-celulosa

partes de peso:

Etil-celulosa (47% etoxil; viscosidad 500 centipoises)	0.4
--	-----

29 EN



18 1932

Aceite de pino	2.6
Solvesso número 2	25.0
Agua	72.0
	<hr/>
	100.0

5

Esta emulsión diáfana tiene 0.4 % de sólido; la fase de laca tiene unos 1.3 % de sólidos

EJEMPLO V

Pasta alquídica de urea-formaldehído

Puede hacerse una emulsión típica de estampado de agua en laca, como en el ejemplo I, de

	partes de peso
Solución de resina de urea del ejemplo III	5.0
Solución de resina alquídica del ejemplo I	15.0
Aceite de pino	5.0
15 Solvesso número 3	34.0
20% pulpa verde ftalocianina	30.0
Agua	11.0

20

Esto puede ya reducirse con el diluyente no pigmentado de los ejemplos II y IV con resultados similares en el ejemplo II.

EJEMPLO VI

	partes de peso
Resina de melamina-formaldehído soluble en disolventes (50 resina, 30 butanol, 20 xileno)	4.0
25 Solución resina alquídica (65 partes resina alquídica del ejemplo II, 35 partes xileno)	15.5
Solvesso número 3	27.5
Amarillo benzilina, base seca pero usada como pulpa	1.6

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



181932

Agua

51.4

Hecha como en el ejemplo I, puede reducirse con las emulsiones no pigmentadas de los ejemplos II y IV.

Todos los anteriores ejemplos pueden hacerse mezclando primero las lacas pigmentadas con las lacas diáfanas de los ejemplo II y IV, con tal de emulsionar inmediatamente el agua; o bien las lacas diáfanas de los ejemplo II y IV pueden añadirse a las emulsiones agitando; pero estos métodos carecen de flexibilidad, porque la emulsión pigmentada y la emulsión diluida pueden ambas hacerse de consistencia de estampado, de manera que pueden mezclarse en cualesquiera proporciones deseadas antes de su uso.

El pigmento puede añadirse en forma de pulpa como se indica, o puede dispersarse en la forma corriente.

Para cubrir totalmente de pigmento los textiles, pueden usarse emulsiones de laca en agua. Por ejemplo:

EJEMPLO VII

Emulsiones de tinte de pigmento

	partes de peso
Negro de carbón	5.0
se dispersan en :	
Solución de resina alquídica (65 partes de la resina alquídica del ejemplo I, 35 partes de xileno)	10.0
y xileno	10.0
A la dispersión se añaden:	
Solución de resina de urea del ejemplo III	2.0
Solución de resina alquídica del ejemplo I	5.0

29 EN



181932

	Aceite de pino	10.0
	mileno	7.0
	La laca se emulsiona luego en :	
	Agua	46.0
5	Sulfato sódico-laurílico	2.0
	Bentonita seca	<u>3.0</u>
		100.0

Esta emulsión contiene unos 10 % de sólidos de resina; si se aplica directamente a la tela producirá un tacto demasiado rígido. La reducción de la laca con el disolvente antes de la emulsificación produce coposidad del pigmento. Es posible aumentar la fase no acuosa y reducir el contenido de sólidos emulsionando el disolvente debido en la emulsión con un agente emulsificante. Esto puede hacerse preparando una emulsión de aceite en

15	agua de:	Partes de peso
	Solvesso número 2	69.00
	Acido oléico	1.25
	Tristanolamina	0.40
	Agua	<u>29.35</u>
20		100.00

Se hace un excelente baño de tinte de pigmento con una parte de la emulsión pigmentada y cuatro o más partes del material no pigmentado.

Si se quiere, el mismo efecto puede obtenerse añadiendo agua a la emulsión pigmentada y añadiendo luego el agente emulsificante al agua, y añadiendo después el disolvente.

29 EN



18 1932

5 Todos los ejemplos diluidos examinados al microscopio muestran la presencia de tres fases. Sin embargo, en el caso de emulsiones, de agua en laca, las dos fases dispersadas (agua y agregado de pigmento y resina) están en asociación tan íntima que no se puede distinguir salvo en los periodos iniciales de la mezcla.

Los ejemplos podrían por supuesto multiplicarse, y cabe hacer cambios sin apartarse de la finalidad de mi invento, que se define en las reivindicaciones.

10 La elección de resinas depende de las propiedades deseadas en el material terminado, pues virtualmente pueden usarse todas las resinas termo-convertibles para dar cierta propiedad deseada ya que se conocen en la técnica disolventes volátiles que diluyen soluciones de estas resinas hasta un punto dado, más allá del cual determinan precipitación. La elección de los disolventes volátiles puede dejarse a los profesionales, ya que el fenómeno de precipitación en dilución ha sido ampliamente estudiado.

20 Si solo es necesario que el disolvente diluyente contenga algo de agente emulsionante para poder formar una emulsión estable; y cuando es indeseable un contenido alto no volátil (sólidos) los sólidos de la fase diluyente de laca baja en sólidos no debe exceder del 10 % de peso de esta fase.

25 La cantidad mínima de fase acuosa requerida para impedir la separación de las dos fases de laca, varía por supuesto con el grado de incompatibilidad, pero en general



181932

es suficiente un 20 % de fase acuosa basada en la emulsión completa. Por razones de economía y para las mejores propiedades de trabajo son preferibles cantidades más altas como se indican en los ejemplos.

5

El término "agregado" como se usa para describir la fase de agregado de disolvente y resina pigmentada, se emplea en su sentido corriente, y no en sentido técnico.

10

Esta solicitud que corresponde a la presentada en E.U.A., el 3 de agosto de 1940, bajo el número 351.206 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de Propiedad Industrial, y a los derivados de los Decretos de Moratoria de 7 de Febrero y 4 de Julio de 1947.

- o - N O T A - o -

15

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de ésta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

20

1.º.- Mejoras introducidas en la decoración de tejidos textiles, caracterizadas por el uso de una emulsión que comprende una fase acuosa, una fase que consiste esencialmente en un líquido orgánico volátil, inmiscible con agua, que tiene disuelto menos de 10 % de materia no volátil, incluyendo un agente capaz de producir una emulsión estable de agua y de dicho líquido, y una fase dis-

2



940

18 1932

persada de agregado de resina pigmentada y disolvente derivado de una laca de resina termo-convertible que es miscible con cantidades limitadas de dicho líquido orgánico pero inmisible con las cantidades empleadas en la emulsión.

5

10

15

29.- Mejoras introducidas en la decoración de tejidos textiles, caracterizadas por el uso de una emulsión, que comprende una fase acuosa discontinua que contiene por lo menos 20 % de peso de la emulsión, una fase continua compuesta esencialmente de un líquido orgánico volátil inmisible con agua y que tiene disuelto un agente capaz de producir una emulsión estable de agua y de dicho líquido, y una fase dispersada de agregado de resina pigmentada y disolvente derivado de una laca de resina termo-convertible pigmentada que es miscible con cantidades limitadas de dicho líquido orgánico, pero inmisible en las cantidades empleadas en la emulsión.

20

25

30.- Mejoras introducidas en la decoración de tejidos textiles, caracterizadas por el uso de una emulsión que comprende una fase acuosa discontinua que contiene por lo menos 20 % de peso de la emulsión, una fase continua compuesta esencialmente de un líquido orgánico volátil inmisible con agua, que tiene disuelta menos de 10 % de materia no volátil, incluyendo un agente capaz de producir una emulsión estable de agua y dicho líquido y una fase dispersada de agregado de resina pigmentada y disolvente derivado de una laca de resina pigmentada termo-convertible, que es miscible con cantidades limitadas de dicho líquido orgánico pero inmisible con las cantidades em-



R. 1948

18 1932

pleadas en la emulsión.

4º.- Mejoras introducidas en la decoración de tejidos textiles, caracterizadas por el uso de una composición según se reivindica en el punto 2º, en la cual la resina termo-convertible comprende una resina alquídica termo-convertible.

5º.- Mejoras introducidas en la decoración de tejidos textiles, caracterizadas por el uso de una composición según se reivindica en el punto 2º, en la cual la resina termo-convertible comprende una resina de urea-formaldehído plastificada.

6º.- Mejoras introducidas en la decoración de tejidos textiles, caracterizadas por el uso de una emulsión colorante textil que comprende una fase acuosa continua exterior y dos fases orgánicas, una de las cuales se compone esencialmente de un líquido orgánico volátil inmiscible con agua, que tiene disuelta menos de 10 % de materia no volátil, incluyendo un agente espesante para producir una emulsión estable de agua y dicho líquido, y la otra consiste en un agregado de resina pigmentada y disolvente derivado de una laca de resina termo-convertible que es miscible con cantidades limitadas de dicho líquido orgánico, pero inmiscible con las cantidades empleadas en la emulsión.

7º.- Mejoras introducidas en la decoración de tejidos textiles, caracterizadas por el uso de una emulsión decoradora textil producida preparando una emulsión de agua en laca, cuya fase exterior es pigmento disperse-



1948

18 1932

do en una laca, cuyo agente de unión comprende una resina sintética, termo-convertible siendo la laca de tal cuerpo que el pigmento permanece dispersado en ella, para por separado una segunda emulsión de agua en laca, cuya fase exterior en una laca compuesta esencialmente por un disolvente volátil que tiene disuelto un agente que hace a la laca capaz de emulsionar agua, siendo la segunda laca solo parcialmente miscible con la primera y teniendo un contenido no volátil mucho más bajo, que la primera laca, y mezclando las emulsiones para producir una emulsión en la cual la fase exterior consiste esencialmente en la segunda laca, y cuyas fases interiores comprendan agua y la primera laca.

8º.- Mejoras introducidas en la preparación de emulsiones para estampar tejidos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diez y ocho hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 24 ABR. 1948

P.A.

Alberto de Elizaburu

Por Poder