

199574

13 SEP.



PATENTE DE INVENCION

Le. A.683.

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento para el apresto y acabado de tejidos de
"fibras".

=====

SOLICITANTES: FARBENFABRIKEN BAYER, domiciliados en
Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

====

Para el apresto y acabado de tejidos de fibras según el método de estampado de pigmentos, ya se ha propuesto el empleo de los latex de polimerización que contienen compuestos polivinílicos, tales como acetato polivinílico o

5. Ésteres metílicos o etílicos del ácido metacrílico, respectivamente sus mezclas polimerizadas, utilizándolos conjuntamente, o bien combinaciones de compuestos polivinílicos con sustancias artificiales endurecibles en concepto de aglutinantes. Particularmente son aptas para este fin las emulsio-

10. nes de mezclas polimerizadas. Las estampaciones obtenidas con estos latex responden a las exigencias en cuanto a

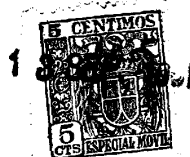


- resistencia al frote y lavado, sobre algodón. Por el contrario se tropieza con dificultades para el apresto de tejidos de fibras compuestos de celulosa regenerada, en cuanto a su
15. resistencia al lavado, tratándolos con estos latex de polimerización.

- Otros procedimientos para la estampación y tinte de tejidos de todas clases con sustancias de colorantes de pigmento, utilizan como generadores de la película sales acuosolubles de sustancias que contienen grupos amino, respectivamente imino, transformándolas, solas o mediante adición de compuestos polifuncionales, durante la estampación en sustancias insolubles.
- 20.

- Ahora bien, hemos descubierto que se pueden acabar tejidos de fibras, en particular también lana de celulosa, con muy buen resultado en cuanto a resistencia al frote y lavado, si se aplican sobre los tejidos de fibras emulsiones de polimerisatos juntamente con compuestos básicos de mayor peso molecular que resulten acuosolubles o fácilmente emulgables por lo menos en forma de sus sales, haciéndolos reaccionar eventualmente con compuestos que contienen dos o varios grupos reactivos, aplicando calor en caso necesario.
- 25.
- 30.

- Según el invento pueden utilizarse en las emulsiones de polimerisatos, unos productos de polimerización como los descritos al principio, en parte generalmente conocidos, citándose por ejemplo los polimerisatos del acetato vinílico, de los ésteres del ácido metacrílico y los polimerisatos mezclados de los mismos. Además deben citarse los polimerisatos de pirrolindona vinílica, piridina vinílica, éster vinilometílico, etc., respectivamente sus polimerisatos de mezcla, además los polimerisatos mezclados que deban emplearse
- 35.
- 40.



según patentes anteriores, por ejemplo los procedentes de ésteres del ácido metacrílico, ésteres butílicos del ácido acrílico, cloruro vinílico y dicloroetano, de una parte, y de acrilonitrilo, respectivamente por otra parte butadieno y sus derivados, clorobutadieno y compuestos vinílicos no conjugados, como por ejemplo los diacrilatos del glicol dietilénico. En lugar o en combinación con estos polimerisatos pueden utilizarse también aquellos con grupos susceptibles de reacción como alcohol polivinílico, amidas de ácido poliacrílico, ácido poliacrílico.

- Como polímeros básicos, que según el invento se utilizan juntamente con los latex de polimerisatos, son adecuados aquellos que al menos en forma de sus sales sean solubles o emulsionables en el agua. Destacadamente adecuadas son las materias básicas de poliurea, poliamidas básicas especialmente polioxiámidas, polimerisatos básicos de ésteres, poliésteres básicos, todas ellas materias que en la cadena o en una cadena lateral contienen nitrógeno básico. Como ejemplo citaremos: materias de poliurea de di-isocianatos y aminas diprimarias con uno o varios átomos secundarios o terciarios, de nitrógeno en la cadena, poliamidas de aminas diprimarias con uno o varios átomos secundarios o terciarios de nitrógeno en la cadena, y ácidos dicarboxílicos, respectivamente polioxiámidas de aminas diprimarias con uno o varios átomos de nitrógeno en la cadena, y ésteres oxálicos en disolución alcohólica, polimerisatos básicos de ésteres, tales como se producen por reacción de polimerisatos conteniendo grupos de ésteres con di o poliaminas, poliésteres que se pueden obtener por condensación de dioleno con uno o varios átomos secundarios o terciarios de nitrógeno y ácidos dicarboxílicos o de poliesterisocianatos mediante reacción con di - o poliaminas,



75. poliuretanos de dioleno con uno o varios átomos de nitrógeno en la cadena y diisocianatos , o bien de aminas diprimarias con uno o varios átomos de nitrógeno en la cadena y ésteres del ácido bis-cloro-carboxílico.

80. Aparte de los precitados polímeros conteniendo nitrógeno básico, son tambien adecuados segun el invento, otros compuestos de mayor peso molecular conteniendo grupos de amino o imino, por ejemplo poliestirol básico, polimerisatos básicos de acrilonitrilo, etc.

85. Los grupos básicos pueden introducirse de diferente manera; por ejemplo pueden polimerizarse o condensarse compuestos que a continuación pueden reaccionar de tal modo con di- o poliaminas, que en el producto final permanezcan grupos básicos. Como ejemplo de numerosas posibilidades citaremos que en estirolo puede polimerizarse fluoruro acrílico y hacer reaccionar a continuación en forma semilateral el polimerisato mezclado con una diamina, por ejemplo diamina N-metilo-propilénica.
- 90.

A los ésteres acrílicos polimeros o amidas acrílicas polimeras pueden incorporarse grupos básicos por una aminolisis semilateral con di o poliaminas.

95. Además pueden convertirse los polimerisatos, que posean grupos reductibles o hidrogenables, por ejemplo, grupos de nitro o nitrilo, por la acción de hidrógeno nascente o catalíticamente activado en polimerisatos básicos.

100. Además, puede transformarse el poliacrilonitrilo, por la acción de poliaminas hirvientes, por ejemplo, etileno-diamina, en derivados básicos.

Las aminas polivinílicas pueden obtenerse por saponificación de succinimida vinílica polimera o ftalimida vinílica polimera, convenientemente segun un procedimiento indicado por



105. Reynolds (J. Am.Chem.Soc. 69/4 pág. 911) con ayuda de hidrato de hidrazina.

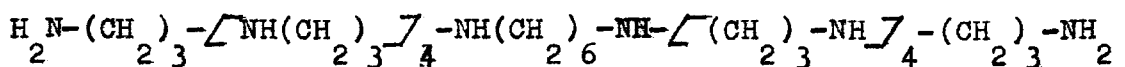
Los poliésteres básicos pueden obtenerse partiendo de poliésterisocianatos, por reacción semilateral con di o poliaminas , o bien por la acción de cloruro acrílico o cloracetilico sobre poliésteres conteniendo grupos de hidróxilo, y la subsiguiente reacción con aminas.

110. Además son adecuados para el presente invento todos aquellos cuerpos en los que pueden introducirse grupos de amino por sustitución contra halogenos, por ejemplo, poli-iso-butilenos clorados, hidrocarburos clorados de parafina con aproximadamente 12 - 20 átomos de carbono.

115. Otra clase utilizable según el invento la constituyen las poli-iminas o sea: compuestos que llevan grupos NH en su cadena y que son asequibles de distinta manera, por ejemplo, por polimerización de etilenoimina o por condensación de cloruro de etileno con amoniaco.

120. Los compuestos de cadena larga conteniendo grupos imino pueden obtenerse tambien por enlace de poliaminas de mayor peso molecular, como se producen por ejemplo por fijación escalonada de aminas bifuncionales al acrilonitrilo, después de la sucesiva hidrogenación. Estas dejan prolongarse por reacción con di-isocianatos, dicloruros de ácidos, diacrililo-amidas, etc. Por ejemplo, se fija a ambos lados diamina hexametilénica al acrilonitrilo, se hidrogena, y la fijación del producto de reacción a otra molécula de acrilonitrilo con sucesiva hidrogenación es repetida varias veces hasta obtener el deseado producto final:

130.



Esta polibase puede prolongarse mediante compuestos bifuncionales a los grupos amino del final, por ejemplo, por



SEP.

135. cloruro oxalico, fosgeno, di-isocianatos o amidas diacrilicas. En este caso se fija el grupo $-NH_2$ final al doble enlace de acrilo.

Tambien pueden fijarse las citadas polibases, entre otras, y a título de ejemplo, a espermina ($\omega.\omega'$ -diamino-dipropilo-diamino-butano) al triacrilofomal, en la proporción de 3:1, y obtenerse así un producto utilizable según el invento.

140. Como compuestos básicos en el sentido del invento pueden valer tambien: poli-sacaruros básicos, la llamada celulosa amínica, almidón amínico, aductos de etilenimina a celulosa oxietilica o alcohol polivinilico, derivados proteínicos como cola, caseina, aminolizatos o hidrolizatos de gelatina.

145. Como compuestos, que contienen dos o más grupos susceptibles de reacción y capaces de transformar los precitados polimerisatos o condensatos en materias reticuladas insolubles, citaremos por ejemplo: el aducto trimero obtenible de formaldehido y acrilonitrilo, llamado triacrilofomal (véase Ballauf & Wegler, Chem.Ber: 81 (1948) página 527 ff.), además las amidas de ácido acrílico de aminas polivalentes, 150. tales como etileno-diamina, etc., o ésteres del ácido acrílico de alcoholes polivalentes, como etilenoglicol, glicerina, etc. 155. o poliésteres de un ácido polivalente no-saturado, como ácido maleínico y alcoholes polivalentes.

Como medios polifuncionales de reticulación pueden 160. emplearse aquellos compuestos que llevan dos o más radicales susceptibles de reaccionar con grupos imino o amino. Compuestos adecuados son, por ejemplo, los llamados "desdobladores de poli-isocianato". Bajo desdobladores de poli-isocianato se entienden los compuestos que reaccionen, en 165. forma de por sí conocida, a temperaturas más elevadas como



- isocianatos polifuncionales (compárese patente francesa Nº 876.285). Como ejemplo citaremos los aductos de una mol. de un di-isocianato y dos mols. de una 1,3-dicetona, respectivamente éster 1,3-cetónico, tal como éster acético o éster malónico.
170. Especialmente adecuados son los productos de fijación de bisulfitos a isocianatos polifuncionales, que tienen la ventaja de ser acuosolubles. Como otros medios reticuladores citaremos los ácidos polifuncionales, tales como ácido adipínico o productos de condensación del ácido fenoxi-acético con formaldehído. En lugar de los ácidos pueden emplearse naturalmente también los ésteres polifuncionales y, tanto los de reducido peso molecular, como también productos altamente polimeros. Un ejemplo para la clase primera son los ésteres metano tri-carboxilo-trifenílicos, así como los
175. ésteres N-cianimino-dicarboxilo-difenílicos, y como ejemplo para la última, los ésteres del ácido poliacrílico o sus derivados. Además, citaremos aldehídos polifuncionales, tales como glioxal, dialdehído cloromalónico. Muy adecuados son también aquellos medios de reticulación que contengan varios
180. compuestos dobles reactivos, a los que puedan fijarse grupos básicos imino o amino. Como medios de reticulación en el sentido del invento resulta también adecuado el formaldehído y sus diferentes modificaciones polimeras, o bien materias que desprendan formaldehído, entre otras, también la Rongalita
185. que reticula de modo especialmente activo al vaporar en el medio neutro o débilmente alcalino.
- 190.

No es siempre preciso añadir medios de reticulación sino que también es posible obtener aprestos y acabados insolubles por el hecho de emplearse materias autoreticuladoras,

195. solubles respectivamente fusibles, o aquellas que al menos



200. sean fácilmente emulsionables, pertenecientes a la serie de los precitados productos, que en su molécula contengan, de una parte, grupos amino primarios o secundarios básicos, es decir, susceptibles de formación de sales y, de otra parte, grupos capaces de reaccionar con los grupos amino bajo enlace molecular.

205. Tales grupos son, por ejemplo, los grupos de carboxilo, carbonamida, hidroxilo, sulfamida o isocianato, por ejemplo en forma de aductos del 1.3-dicetona o bisulfito, desdoblables en el calor, además grupos con enlaces dobles, susceptibles de reacción, como por ejemplo grupos de ácido acrílico, maleínico y/o grupos nitrilo; además grupos de aldehidos o átomos halógenos.

210. Tales grupos pueden hallarse en las cadenas laterales de los polímeros básicos, o pueden formar parte componente de la cadena principal, como por ejemplo el grupo de ésteres carboxílicos en los poliésteres, el grupo carboxilamídico en las poliamidas, poliureas o poliuretanos. En tales casos se desdoblan cadenas en el enlace intermolecular y se enlazan de nuevo.

215. Los grupos reticuladores descritos precedentemente, pueden llegar por dos caminos a los productos polímeros. Ya sea que existen en las materias primas, al producirse los polimerisatos, condensatos o aductos, respectivamente
220. participan en la constitución, o pueden aportarse posteriormente, o también liberarse posteriormente, al existir de un modo solo latente. Ejemplos para el caso primero son entre otros: las polimerizaciones de compuestos vinílicos que contengan grupos de ésteres, carboxilamidas, de ácido
225. carboxílico o ácido carboxilo-nitrílico (por ejemplo de



- ácido acrílico y sus derivados) o polimerisatos mezclados con estos compuestos. Los grupos de ésteres y amidas pueden formarse también en la constitución de polímeros de condensación, como en los poliésteres o poliamidas o se condensan
230. juntamente con grupos que reaccionan con grupos amino, como por ejemplo anhídrido maleínico o diésteres maleínicos. Como ejemplos para la producción posterior de grupos que reaccionen con grupos aminos, citaremos por ejemplo el clorado o bromado posterior (bien antes de añadir los grupos amino o en
235. el caso de una superposición previsor de los ya existentes); además la saponificación de grupos de nitrilo y similares.

- Para los fines de estampación con pigmentos interesan como medios espesadores los ya conocidos, como celulosa metálica, harina de algarrobas, goma británica, goma tragacanto,
240. o emulsiones oleaginosas. La preparación de la pasta de estampación se efectúa por ejemplo por adición y agitación de las disoluciones de los medios espesadores a las emulsiones o disoluciones del medio aglutinante, obteniéndose así una pasta a la que se añade, removiendo, la materia colorante de
245. pigmentos. La pasta puede luego diluirse todavía con agua.

- Como ácidos para la neutralización de los generadores básicos de películas sirven ante todo ácidos volátiles o débiles, tales como ácido acético o ácido láctico, que, al secar los aprestos se evaden o se hidrolizan térmicamente con
250. facilidad, dejando así a la película libre para su reticulación. Pero, si con el apresto está forzosamente unido un tratamiento alcalino posterior, por ejemplo, cuando en las estampaciones con pigmentos se estampan también materias colorantes tinables o de copulación, entonces pueden emplearse
255. también ácidos no volátiles o más fuertes, que se neutralizan

199574

13 SEP.



- 10 -

por el álcali.

La ventaja especial que puede lograrse según el invento, por la combinación de los latex de polimerización con polimeros básicos acuo-solubles y el tratamiento ulterior con compuestos vinílicos reactivos, radica en la extraordinaria calidad de apresto conseguida sobre materias fibrosas.

260. Por ejemplo se obtienen por el procedimiento según el invento, en el método de estampación con pigmentos, tanto por vaporación, como también por calentamiento en seco, estampaciones que son considerablemente más resistentes al frote que aquellas que se pueden lograr de los mencionados polimeros básicos sin adición de latex por reticulación. Las estampaciones obtenidas son además de colorido considerablemente más profundo y más claras, respectivamente más brillantes, que las estampaciones hasta ahora obtenidas con los componentes aislados y en su resistencia al lavado, especialmente sobre lana celulósica, ampliamente superiores a los procedimientos anteriores. Además, muestran las mismas un tacto más suave.

265. Debe destacarse asimismo que, según el invento, pueden prepararse estampados con reservas, que están reservadas de modo concretamente más intenso y claro de lo que hubiera sido posible obtener hasta ahora.

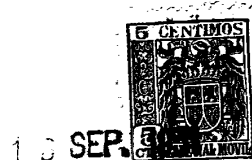
270. Aparte de la posibilidad de utilizar las más variadas materias primas como condensatos y polimerisatos reticulables, radica la ventaja del invento también en la sencillez y seguridad de la utilización, ya que en algunas circunstancias puede desistirse total, respectivamente ampliamente, de la utilización de medios disolventes fácilmente volátiles y muy peligrosos de inflamarse.

275. El invento puede emplearse tanto para la estampación

280.

285.

199574



- 11 -

de textiles, así como también de otras materias fibrosas, como papel. En el último caso resultan ventajas en la estampación para empapelar, lográndose papel de empapelar resistente al frote y lavado.

290. EJEMPLO 1.

295. Un latex de polimerización mixta compuesto de 70 partes en peso de dicloreto y 30 partes en peso de éster butílico del ácido acrílico se prepara por polimerización de 100 partes en peso de la mezcla monomera en 150 partes en peso de la solución acuosa al 5% de sal sódica de hidrocarburos parafinados sulfonados de larga cadena, con adición de 2 c/m³ n/l de H₂SO₄ y 0,6 partes en peso de parafino-sulfinato sódico a 20° , en el autoclave de presión, hasta la completa reacción de los monomeros. Después de una duración de polimerización
300. de 15 horas muestra un contenido de polimerisatos del 39,5 %.
- 200 partes de peso de este latex se mezclan con
- 75 partes en peso de una solución acuosa al 20% de éster poliglicólico bencilo-p-oxidifenílico y
- 200 partes en peso de una solución acuosa al 10% del acetato
305. de una poliurea básica preparada con
- 0,2 mol. de dietilenotriamina
- 0,8 mol. de amina γ . γ' -diamino-dipropilo-metilica, y
- 1,0 mol. de hexano di-isocianato,
- removiendo todo hasta la homogeneización.
310. Ahora se añaden:
- 100 partes en peso de celulosa metilica (70:1000)
- 150 partes en peso de una pasta al 20% de cuproftalocianino azul y materia colorante de pigmento
- 15 partes en peso de triacriloformal
315. 5 partes en peso de amida de parafina sulfonílica
- 255 partes de agua.
- 1000 partes en peso.



320. En lugar de triacriloformal puede emplearse como medio de reticulación también el aducto de hexandi-iso-cianato y y bisulfito potásico.

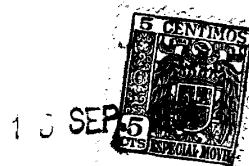
325. La precedente mezcla da una pasta de estampación consistente y estirable, que deja desprenderse en agua bien de los cilindros estampadores o patrones de estampación pelicular. La pasta de estampación es estampada en forma usual sobre algodón o lana celulósica. Para el tratamiento ulterior de la estampación se seca previamente en un sobrado o desván a 40 - 70 grados y a continuación, al estamparse sobre algodón, se calienta en seco a 100 - 110 grados, y al estamparse sobre lana celulósica o seda artificial, a 110 - 130 grados.

335. En lugar del calentamiento, puede emplearse también una vaporación neutra o ácida o el paso por un baño alcalino (2-3 grs. de NaOH de 38° Bé por litro, a 50 - 80 grados). Las estampaciones obtenidas sobre algodón, lana celulósica o seda artificial, se distinguen por su colorido profundo, claridad del matiz, buena resistencia al frote en seco y muy buena resistencia al frote húmedo, muy buen lavado de fricción manual, muy buena resistencia al hervido con sosa y resistencia a los efectos de la luz.

340. EJEMPLO 2.

Por polimerización de una mezcla de 25 partes en peso de acrílo-nitrilo, 40 partes en peso de dicloretano y 35 partes en peso de éster butílico del ácido acrílico, análogamente al Ejemplo 1, se elabora un latex con un contenido sólido de 38 - 40%. 200 partes en peso de este latex se pesan juntamente con 75 partes en peso de una solución acuosa al 20% de éster

199574



- 13 -

350. poliglicólico- bencilo-p-oxidifenílico y
200 partes en peso de una solución acuosa al 20% del acetato
de una poliurea básica ($\eta_{sp}/c = 122$) de
1.0 mol. de hexano di-isocianato
1.0 mol. γ . γ' -metilamino-diamino-dipropilica
removiendo todo hasta la homogeneización.

Se añaden:

355. 50 partes en peso de glicerina
80 partes en peso de celulosa metilica
150 partes en peso de una pasta al 20% de colorante rojo de
pigmento
15 partes en peso de triacriloformal
360. 5 partes en peso de amida parafina-sulfónica.
255 partes en peso de agua
1000 partes en peso.

Las estampaciones obtenidas con esta pasta de
estampación igualan en sus propiedades a las del ejemplo 1 y
365. tienen un tacto especialmente suave.

EJEMPLO 3.

Por polimerización de la mezcla monomera de 50 partes
en peso de éster butílico del ácido acrílico y 50 partes en
peso de dicloroetano, análogo al ejemplo 1, se obtiene un
370. latex con 38 - 40% de contenido sólido.

200 partes en peso de este latex se mezclan con
75 partes en peso de una solución acuosa al 20% de éter poli-
glicólico-bencilo-p-oxidifenílico y se añaden

375. 100 partes en peso de una bencina aromática pobre que
hierve a 100 - 148° .

Luego se pesan y añaden

200 partes en peso de una solución acuosa al 10% del acetato
de la poliurea empleada en el Ejemplo 1 y todo se remueve
hasta la homogeneización.



380.

Ahora se añaden:

50 partes en peso de glicerina

70 partes en peso de celulosa metflica (70:1000)

20 partes en peso de una pasta al 20% de materia amarilla de pigmento

385.

15 partes en peso de triacrilofomal

5 partes en peso de amida parafina-sulfonflica

265 partes en peso de agua

1000 partes en peso.

Las estampaciones obtenidas con esta pasta de

390.

estampación igualan en sus propiedades a las de los Ejemplos 1 y 2.

EJEMPLO 4.

Mediante polimerización de la mezcla de 20 partes en peso de éster butflico del ácido acrflico, 20 partes en peso de dicloretano y 60 partes en peso de cloruro vinflico, análogo al ejemplo 1, se obtiene un latex con 38-40% de contenido sólido.

395.

200 partes en peso de este latex, se mezclan con

75 partes en peso de una solución acuosa al 20% de éter

400.

glicólico bencilo-p-oxidifenilo-propflico, y después se añaden

100 partes en peso de trementina, ,removiendo. Luego se pesan y añaden

405.

200 partes de una solución acuosa al 10% del acetato de una poliurea básica preparada ($z = 225$) de1,0 mol. γ . β' -diamino-^{di-}propilo-metilamina y

1,0 mol. de hexanodisocianato, removiéndose todo hasta la homogeneización.

Ahora se añaden:

410.

50 partes en peso de glicerina

199374

13 SEP.



- 15 -

- 60 partes en peso de celulosa metilica
200 partes en peso de una pasta al 20% de colorante verde de pigmento.
15 partes en peso de triacrilofomal
415. 30 partes en peso de ácido acético al 50%
70 partes en peso de agua
1000 partes en peso.

Las estampaciones obtenidas con esta pasta de estampación igualan en sus propiedades a las de los ejemplos 1 - 3.

420. EJEMPLO 5.

- 200 partes en peso del latex descrito en el Ejemplo 1 se mezclan con
75 partes en peso de una solución acuosa al 20% de éster poliglicólico bencilo-p-oxifenílico y se añaden
425. 100 partes en peso de bencina del punto de ebullición 100 - 140º (pobre en aromaticos), removido. A continuación se pesan y añaden
200 partes en peso de una solución acuosa al 30% del acetato de una poliamida básica preparada por condensación de
430. 1,0 mol. de ácido C_{11} , C_{12} -dicarboxílico y
1,0 mol. de γ . γ ' diamino-dipropilo-metilamina, removiendo todo hasta la homogeneización.

Ahora se añaden:

- 50 partes en peso de glicerina.
435. 50 partes en peso de emulsión de bencina en agua
15 partes en peso de triacrilofomal
200 partes en peso de una pasta al 20% de materia colorante rojo de pigmento
5 partes en peso de amida parafina-sulfónica
440. 105 partes en peso de agua
1000 partes en peso.



Las estampaciones obtenidas con esta pasta de estampación igualan en sus propiedades a las de los ejemplos 1 - 4.

EJEMPLO 6.

445. 200 partes en peso del latex descrito en el ejemplo 1, se mezclan con
- 75 partes en peso de una solución acuosa al 20% de éter poliglicólico bencilo-p-oxidifenílico y añadiéndose
- 200 partes en peso de una solución ácido-acética al 40% del producto de reacción de éster butílico del ácido poliacrílico con diamina metilopropilénica (bas. N = 1,6% referido al contenido sólido), removiéndose todo hasta la homogeneización.

Ahora se añaden:

455. 50 partes en peso de glicerina
- 305 partes en peso de celulosa metilica (70 : 1000)
- 150 partes en peso de una pasta acuosa al 15% de cupro-ftalocianina
- 15 partes en peso de triacriloformal
460. 5 partes en peso de amida parafinasulfonílica
- 1000 partes en peso.

Sobre algodón, lana celulósica y seda artificial se obtienen estampaciones que, comparadas con una estampación sin adición de latex, se distinguen por la profundidad de su colorido y claridad de los matices, buena resistencia al frote en seco y en húmedo, y mejor lavado de fricción manual sobre lana celulósica y seda artificial.

- 465.

EJEMPLO 7.

- 200 partes en peso del latex descrito en el ejemplo 2, se mezclan con
470. 75 partes en peso de una solución acuosa al 20% de éter poliglicólico bencilo-p-oxidifenílico y luego se añaden



475. 200 partes en peso de una solución acuosa al 20% del acetato de la poliurea básica empleada en el ejemplo 1, removiéndose todo hasta la homogeneización.

Ahora se añaden:

50 partes en peso de glicerina

100 partes en peso de celulosa metilica (70:1000)

15 partes en peso de triacriloformal

480. 100 partes en peso de una pasta acuosa al 15% de cupro-ftalocianina

120 partes en peso de ácido láctico al 80%

135 partes en peso de agua

5 partes en peso de amida parafina-sulfonílica

485. 1000 partes en peso

La pasta de estampación obtenida se estampa sobre género naftolado, éste se seca en un sobrado a 70° y acaba de teñirse con sal azul de variamina. A continuación se pasa, después de corto tiempo ^{de corriente} de aire, a un baño caliente de bisulfito, se enjuaga y pasa a un baño de lejía caliente de unos 80° con 2-3 grs./l. de lejía de sosa cáustica a 38° Bé. y se enjuaga. La terminación por jabonado hirviente se efectúa como es usual en el artículo azul de variamina.

495. Se obtienen efectos reservados, muy claros y resistentes a la luz, muy precisos, con extraordinaria resistencia al frote y al hervido en sosa.

EJEMPLO 8.

200 partes en peso del latex obtenido según Ejemplo 2 se mezclan con

500. 75 partes en peso de una solución acuosa al 20% de éter poliglicólico bencilo-p-oxi-difenílico, añadiéndose

200 partes en peso de una solución acuosa al 10% del acetato de poliurea básica empleada en el ejemplo 1, homogeneizando

13 SEP.



todo por removido.

505.

Ahora se añaden:

50 partes en peso de glicerina

80 partes en peso de celulosa metilica (70 : 1000)

15 partes en peso de triacriloformal

200 partes en peso de una pasta acuosa al 20% de colorante de pigmento

510.

90 partes en peso de ácido tartrico al 100%

15 partes en peso de agua

5 partes en peso de amida parafina-sulfonilica

1000 partes en peso.

515.

Después de la estampación sobre artículo naftolado, se seca en un sobrado a unos 70° y acaba de teñirse con una solución de sal tintorea. Después de pasar un baño frío con 2-3 cm³ de ácido clorhídrico a 20° Bé por litro, y enjuagado, se hace pasar por un baño alcalino con 2-3 grs. de lejía de sosa cáustica a 38° Bé por litro, a unos 80 grados, y se termina de preparar por jabonado hirviente.

Se obtienen efectos de reserva precisos, y muy claros, sobre el artículo teñido con colores glaciales de extraordinaria resistencia al frote, resistencia a la luz y resistencia a la cocción en sosa.

525.

EJEMPLO 9.

200 partes en peso del latex obtenido según ejemplo 1, se mezclan con

150 partes de una solución acuosa al 20% de éter poliglicólico bencilo-p-oxidifenílico y se añaden

530.

200 partes en peso de una solución acuosa al 10% del acetato de materia poliurética básica empleada en el ejemplo 1, homogeneizando todo por removido. Después se añaden

50 partes en peso de glicerina

535.

20 partes en peso de celulosa metilica 70 : 1000



- 15 partes en peso de triacriloformal
 200 partes en peso de una pasta acuosa al 20% de colorante verde de pigmento
 100 partes en peso de óxido de cinc
 540. 60 partes en peso de agua
5 partes en peso de amida parafina-sulfonflica
 1000 partes en peso.

- Para la preparación de reservas de estampación
 545. prévia se estampa sobre artículo blanco, se seca en un sobrado a unos 70 grados y se impregna con una solución de mordiente de negro de anilina. Después del secado, se evapora para el revelado del negro de anilina y la simultánea fijación del pigmento, acabandose a continuación en forma usual.
 Para preparar reservas de superestampado se estampa el color
 550. de reserva sobre el artículo previamente impregnado con una solución mordiente de negro de anilina, secando en un sobrado a 40 - 70 grados y vaporando para revelar el negro de anilina y fijar el pigmento. A continuación acaba de prepararse en la forma usual.

555. EJEMPLO 10.

- 200 partes en peso de un latex segun ejemplo 3, se mezclan con
 75 partes en peso de un éter poliglicólico bencilo-p-oxi-difenflico (solución acuosa al 20%) y después se añaden
 560. 100 partes en peso de una solución acuosa al 10% del acetato de una polioxamida básica ($\eta = 245$) preparado de espermina $H N. (CH_2)_2 \cdot NH. (CH_2)_3 \cdot NH. (CH_2)_4 \cdot NH. (CH_2)_3 \cdot NH$ y éster oxálico, se pesa y se reúne todo hasta la homogeneización.

Se adicionan:

565. 50 partes en peso de glicerina
 40 partes en peso de celulosa metflica 70 : 1000



200 partes en peso de una pasta acuosa al 20% de colorante rojo de pigmento.

15 partes en peso de triacriloformal

570. 320 partes en peso de agua

1000 partes en peso.

Las estampaciones obtenidas con esta pasta de estampación igualan en sus propiedades a las de los ejemplos 1 - 3.

EJEMPLO 11.

575. 200 partes en peso de un latex obtenido según ejemplo 1, se mezclan con

75 partes en peso de una solución acuosa al 20% de éster poliglicólico bencilo-p-difenílico y se añaden

200 partes de una solución acuosa al 10% del acetato de una poliurea básica ($\eta = 270$), que puede ser preparada con

580.

0.05 mol. dietilenotriamina

0.95 mol. de $\omega.\omega'$ -diamino-dipropilometilamina

y

1.00 mol. de hexano-di-isocianato, removiéndose

585.

todo hasta la homogeneización.

Se añaden:

50 partes en peso de glicerina

15 partes en peso de formaldehído (al 30%)

200 partes en peso de una pasta acuosa de colorante rojo de pigmento

590.

30 partes en peso de ácido acético (al 50%)

230 partes en peso de agua

1000 partes en peso.

La ejecución de la estampación se efectúa como en el

595. Ejemplo 1. Las estampaciones poseen las características indicadas en los ejemplos 1 - 3.

EJEMPLO 12.

200 partes en peso del latex obtenido según ejemplo 2, se



mezclan con

600. 75 partes en peso de éter poliglicólico bencilo-p-oxidifenílico (solución acuosa al 20%) añadiéndose
200 partes en peso de un poliéster básico de 13 mol. de ácido adipínico y 4 mol. de trimetilolpropano, cloruro acrílico y subsiguiente fijación de butilamina a los enlaces dobles de acrílo (al 60%, nitrógeno básico 4,8% referido al contenido sólido), removiéndose todo hasta la homogeneización.
- 605.

Ahora se añaden:

- 50 partes en peso de glicerina
610. 150 partes en peso de celulosa metílica (70 : 1000)
30 partes en peso de triacriloformal
200 partes en peso de una pasta acuosa de colorante rojo de pigmento
95 partes de agua.
615. 1000 partes en peso.

La estabilidad y resistencia al lavado del color de estampación corresponden a las del ejemplo 1. La ejecución de la estampación se efectúa como en el ejemplo 1.

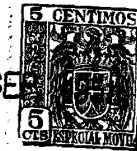
620. Sobre algodón, lana celulósica y seda artificial se obtienen estampaciones que se distinguen por su fondo y pureza de matices, muy buena resistencia al frote en seco y en húmedo y muy buen lavado de frote manual sobre algodón, y buen lavado de frote manual sobre lana celulósica y seda artificial.

625. EJEMPLO 13.

- 200 partes en peso del latex preparado según ejemplo 1, se mezclan con una solución acuosa al 20% de
75 partes en peso de éter poliglicólico bencilo-p-oxidifenílico y añadiéndose



630. 400 partes en peso de una solución acuosa al 20% del producto de reacción de éster butílico del ácido poliacrílico, del valor $K = 60$ (nitrógeno básico = 5,3% referido al contenido sólido), con metilopropilendiamina en solución ácida acética, removiéndose todo hasta la homogeneización.
635. Ahora se añaden:
- 50 partes en peso de glicerina
 - 45 partes en peso de celulosa metflica (70 : 1000)
 - 30 partes en peso de triacrilóformal
 - 200 partes en peso de una pasta acuosa de colorante rojo de pigmento
640. 45 partes en peso de agua
1000 partes en peso.
- La resistencia al lavado y estabilidad del color de estampación son como las del Ejemplo 1. La ejecución se realiza análogamente al Ejemplo 1.
645. Sobre algodón, lana celulósica y seda artificial se obtienen estampaciones que se distinguen por el fondo del colorido y el brillo de los matices, por su buena resistencia al frote en seco y en húmedo y un lavado de frote manual superior a la estampación solo con el éster de ácido poliacrílico básico, sin adición de latex, sobre lana celulósica y seda artificial.
650. EJEMPLO 14.
200 partes en peso de un latex preparado según Ejemplo 1, se mezclan con
655. 75 partes en peso de éter poliglicólico bencilo-p-oxidifenílico en solución acuosa al 20%, y añadiéndose
200 partes en peso de una solución acuosa al 10% de acetato imínico polietilénico, removiéndose todo hasta la
660. homogeneización.



Luego se añaden:

- 50 partes en peso de glicerina
 150 partes en peso de celulosa metilica (70 : 1000)
 15 partes en peso de triacriloformal
 665. 150 partes en peso de una pasta acuosa al 20% de colorante rojo
 de pigmento
160 partes en peso de agua
 1000 partes en peso.

- En lugar de 15 partes en peso de triacriloformal pueden
 670. emplearse tambien con idéntico resultado, 65 partes en peso de
 producto de fijación de bisulfito potásico al hexanodiisociana-
 to.

- La resistencia al lavado es como la del ejemplo 1. La
 ejecución de la estampación se efectúa análogamente a la del
 675. Ejemplo 1.

- Sobre algodón, lana celulósica y seda artificial se
 obtienen estampaciones que se distinguen por el fondo del
 colorido y brillo de los tonos, así como por muy buena resis-
 tencia al frote en seco y en húmedo y muy buen lavado de
 680. frote manual.

EJEMPLO 15.

- 200 partes en peso del latex obtenido segun ejemplo 1, se
 mezclan con
 75 partes en peso de éter poliglicólico bencilo-p-oxidifenilico
 685. (solución acuosa al 20%) y añadiéndose
 200 partes en peso de un producto de reacción de acrilonitrilo
 y etilenodiamina en solución ácido-acética al 40%
 (nitrógeno básico 10%, referido al contenido sólido),
 removiéndose todo hasta la homogeneización.

690. Luego se añaden:



50 partes en peso de glicerina
 150 partes en peso de celulosa metilica (70 : 1000)
 200 partes en peso de una pasta acuosa de colorante rojo de pigmento

695. 49 partes en peso de agua
46 partes en peso de triacriloformal
 1000 partes en peso.

La resistencia al lavado es como la del Ejemplo 1 y la ejecución se efectúa según el mismo ejemplo.

700. Sobre algodón y lana celulósica, así como sobre seda artificial, se obtienen estampaciones que se distinguen por buen lavado de frote manual, así como buena resistencia al frote en seco y en húmedo.

EJEMPLO 16.

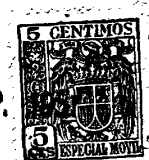
705. 200 partes en peso de un latex obtenido según ejemplo 2, se mezclan con
 75 partes en peso de una solución al 20% de éter poliglicólico bencilo p-oxidifenílico, y añadiéndose
 300 partes en peso de un poliestirol básico en solución ácido acético al 10%, obtenido del polimerizado mixto de estirolo y fluoruro acrílico por reacción con metilopropilendiamina, removiéndose todo hasta la homogeneización.

Luego se añaden:

715. 50 partes en peso de glicerina
 150 partes en peso de celulosa metilica (70 : 1000)
 15 partes en peso de triacriloformal
 200 partes en peso de una pasta acuosa de colorante rojo de pigmento
720. 10 partes de agua
 1000 partes en peso.

La resistencia al lavado del color de estampación es

13 SEP.



como la del ejemplo 1 y la ejecución se efectúa análogamente a dicho ejemplo.

725. Sobre algodón, lana celulósica y seda artificial se obtienen estampaciones con buena claridad y fondo de color, muy buena resistencia al frote en seco y en húmedo, así como buen lavado de frote manual.

EJEMPLO 17.

730. 200 partes en peso de un latex obtenido de la misma forma que en el Ejemplo 2, se mezclan con
 75 partes en peso de éter poliglicólico/^{bencilo}-p-oxidifenílico y
 400 partes en peso de una solución acuosa al 10% del acetato de poliurea básica ($z\eta = 240$), preparada con
735. 0,2 mol. de dietilenotriamina
 0.8 mol. de 8.8-diamino-dipropilo-metilamina y
 1.0 mol. de hexano-diisocianato

Luego se añaden:

50 partes en peso de glicerina

740. 30 partes en peso de celulosa metilica (70 : 1000)
 200 partes en peso de una pasta acuosa de colorante rojo de pigmento
45 partes en peso de agua

1000 partes en peso.

745. Sobre algodón, lana celulósica y seda artificial se obtienen estampaciones que se distinguen por el fondo del color, brillo de los matices, buena resistencia al frote, muy buen lavado de frote manual, muy buena resistencia a la ebullición con sosa y a la luz.

750. EJEMPLO 18.

- 100 partes en peso del latex preparado según Ejemplo 1, se mezclan con una solución acuosa al 20% de
 35 partes en peso de éter poliglicólico bencilo-p-oxidifenil-

199574

13 SEP.



- 26 -

lico. Después se añaden:

755. 100 partes en peso de una solución acuosa al 10% del acetato de un producto de reacción de un éster butílico del ácido poliacrílico del valor $K = 53$ y metilo-propilendiamina. Todo se homogeneiza y después de añadir 50 partes en peso de celulosa metilica 70 : 1000, se
760. diluyen con agua a 1000 partes vol.
8 partes en peso de triacriloformal.

Después de esta adición, se impregnan como foulard, tejido de algodón o lana celulósica respectivamente otras clases de tejidos, se secan de modo intermedio (unos 60%) y pasan a través de una solución diluida de sosa (3 grs. de sosa por litro) para su fijación. El apresto obtenido es resistente al lavado y posee un tacto suave.

765.

EJEMPLO 19.

- 100 partes en peso de un latex preparado según ejemplo 1,
770. se mezclan con
35 partes en peso de una solución acuosa al 20% de éter poliglicólico p-oxidifenílico. Luego se añaden al peso 100 partes en peso de una solución acuosa al 10% del acetato de poliurea básica empleado en el Ejemplo 1,
775. y se remueve todo hasta su homogeneización. Después se añaden
2 partes en peso de celulosa metilica 70 : 1000
8 partes en peso de triacriloformal
10 partes en peso de una pasta al 15% de colorante de
780. pigmento.
100 partes en peso de una emulsión de bencina en agua.
5 partes en peso de amida parafina sulfonílica, completando con agua hasta 1 litro.

Después de esta adición, se impregna con mordiente



785. a modo de foulard, los tejidos de algodón, lana celulósica y otras clases de tejidos y se pasan a través de tambores se secado o equipos de calefacción a 110° C. y se fijan así. También se pueda efectuar después del "foulardeado", un secado intermedio a 60° C. y efectuar la fijación por una pasada sosa-alcalina. Los colores de impregnación obtenidos se distinguen por muy buenas resistencias al frote y al lavado, así como por un tacto muy suave.
790. EJEMPLO 20.

Se remojan fibras de caseína en agua caliente y se sumergen a continuación en un baño, compuesto de la siguiente manera:

795. 50 partes en peso de un latex preparado según ejemplo 1, se mezclan con una solución acuosa al 20% de 15,5 partes en peso de éter poliglicólico bencilo-p-oxidifenílico. Luego se añaden
800. 50 partes en peso de una solución acuosa al 10% del acetato de un producto de reacción de éster butílico de ácido poliacrílico (K = 53) y metilo propileno-diamina (bas. N = 7%, referido a contenido sólido), y todo ello se homogeneiza.
805. Finalmente se añaden:

5 partes en peso de triacriloformal finamente pulverizado.

810. Las fibras se secan por centrifugación y se fijan a continuación por un proceso térmico. Después del tratamiento muestran una solidez acusadamente mejorada contra lavados, así como una resistencia marcadamente mejor contra desgarré en estado húmedo.

EJEMPLO 21.

815. Una lámina de papel no encolado se sumerge en una



emulsión compuesta de

100 partes en peso del latex descrito en el Ejemplo 1

35 partes en peso de una solución acuosa al 20% de éter poliglicólico bencilo-p--oxidifenílico

820. 100 partes en peso de una solución acuosa al 10% del acetato descrito en el ejemplo 1

10 partes en peso de triacriloformal

755 partes de agua

Se centrifuga y se seca a continuación a 90° C.

825. Debido a este tratamiento llegará a ser resistente para la escritura y no muestra corrimiento alguno de los trazos escritos.

N O T A

830. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una patente presentada en Alemania con fecha 30 de octubre de 1950, nº F 4938 IVd/8n, acogién- dose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que consti- tuye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "Procedimiento para el apresto y acabado de tejidos de fibras"; caracterizán- dose por lo siguiente:

845. 1º.- Procedimiento para el apresto y acabado de tejidos de fibras, caracterizándose porque se aplican sobre los tejidos de fibras emulsiones de polimerisatos juntamente con compuestos básicos de mayor peso molecular que resulten acuosolubles o fácilmente emulgables por lo menos en forma de

199574

- 29 -

13 SE



sus sales.

850.

2º.= Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque eventualmente se hace reaccionar dicho conjunto de emulsiones y compuestos básicos con compuestos que contienen dos o varios grupos reactivos, aplicando calor en caso necesario.

855.

3º.= Procedimiento para el apresto y acabado de tejidos de fibras; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de veintinueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 13 de septiembre de 1951 .

FARBENFABRIKEN HAYER.

P.P. de J. GOMEZ ACEBO y MODEI

