



Página 1ª

222398

Memoria Descriptiva

para

una patente de Invención, por 20 años,

a favor de

Don Laszlo A U E R

-súbdito de EE.UU.-

residente en

South Orange N.Y. (Estados Unidos de América)

88 Harding Drive

por:

- Mejoras en la obtención de emulsiones transparentes y pigmentadas de resinas de aceite-en-agua conteniendo resinas pentaeritritol-alquídicas --.

Prioridad: Sol.pat. EE.UU. N° 436.692 del día 14 Junio 1954.



R.M.

222398

5 El defecto general de los colores pigmentarios de estampación sobre los artículos textiles es su tendencia a tiznarse o ennegrecerse, o sea el llamado crocking. El crocking se nota por la abrasión de la porción no estampada y no teñida de la tela, o en la tela en general. Este crocking o tiznado de los colores pigmentarios es su defecto principal que impide se propague su uso en el teñido de los artículos textiles. También requiere mejorarse la facultad de las telas coloreadas por pigmentos para ser lavadas y su resistencia a
10 limpiarse en seco, de modo particular si se ha de evitar temperaturas elevadas de "maduración". Las instalaciones textiles disponen de vapor a baja presión y para la maduración o fijación térmica las resinas amino-aldehídicas (que son los componentes ordinarios de los colorantes de las emulsiones
15 resínicas para estampados de textiles) necesitan temperaturas de 275° a 300° F.

20 En la actualidad en el estampado textil con pigmentos se emplean en el comercio en gran extensión emulsiones de agua en aceite a pesar del hecho de que la limpieza de los equipos mediante disolventes resulta muy perturbadora en las instalaciones textiles.

25 Las emulsiones de aceite en agua son más fáciles de tratar en las instalaciones o fábricas textiles que las emulsiones de agua en aceite. Pueden lavarse y limpiarse con agua de los rodillos estampadores, cajas de color, raquetas, rodi-



22398

llos cepilladores, etc. También pueden lavarse con facilidad de las alfámbras y cubiertas de goma. Existen dos razones para que antes del presente invento y en casos similares no se haya empleado el colorantes de estampación del tipo aceite en agua: (1) los agentes emulsionadores adecuados para producir emulsiones de aceite en agua y los coloides protectores necesarios para asegurar la estabilidad, reducen ambos la facultad de lavarse los estampados pigmentados. Los actuales fijadores no producen esta reducción satisfactoriamente. (2) Si la misma cantidad de color pigmentario se dispersa en un concentrado colorante de emulsión de aceite en agua y en un concentrado de agua en aceite y se reducen ambos en diversas proporciones con emulsiones claramente cortadas o reducidas, los colores de estampación de la emulsión agua en aceite producen más reducción para originar cierto matiz que las emulsiones aceite en agua. La razón o motivo de esto se explicará probablemente por el hecho de que la mayor parte de los pigmentos son hidrófobos y organofílicos, fluyen a la fase aceite y si la fase aceite que sostiene el color, es la fase continua de la emulsión, se obtiene una mezcla mejor, de libra por libra de colores. Como los colores pigmentarios son los ingredientes más costosos de los colorantes de la emulsión estampadora, los factores económicos prohíben emplear hoy para la estampación las emulsiones de aceite en agua, mientras que se las emplea ordinariamente para impregnación pigmentaria con objeto de lograr matices sólidos.

En mi solicitud nº 91,009 presentada el 2 de mayo de 1949 y que ahora es la patente norteamericana 2,637,621 y en mi solicitud pendiente nº 196,724 presentada el 20 de noviem-



222398

bre de 1950, se han descrito diversos perfeccionamientos relativos a colorantes de estampación perfeccionados con pigmentos en emulsión resínica de aceite en agua, particularmente por lo que se refiere a fijadores seleccionados para la resina y a composiciones que ofrecen ventajas en este ramo industrial. En mi solicitud nº 179,791, presentada el 22 de junio de 1950 y que ahora es la patente norteamericana 2,637,711, se ha descrito una composición especial que presenta mejoras y ventajas en la industria de la estampación pigmentaria con emulsión resínica de aceite en agua. En mi solicitud nº 180,700, presentada el 21 de agosto de 1950 y que ahora es la patente norteamericana 2,637,705, se han descrito mejoras en las pastas extensoras y en el estampado pigmentario con emulsión resínica de aceite en agua. En mi solicitud pendiente nº 352,958, presentada el 4 de mayo de 1953 se han descrito mejoras en el método de preparar los colorantes de estampación pigmentaria con emulsión resínica de aceite en agua y en mi solicitud pendiente nº 352,959, presentada el 4 de mayo de 1953, se han descrito mejoras en las pastas extensoras utilizadas en el estampado pigmentario con emulsión resínica de aceite en agua. La presente solicitud es en parte una continuación de mis solicitudes pendientes números 196,724, 352,956 y 352,959 y de mis indicadas solicitudes números 91,009, 169,791 y 180,700, las que están pendientes junto con las primeramente citadas.

En conformidad con el presente invento se logra mejorar los colorantes pigmentarios de emulsión resínica de aceite en agua empleando un tipo especial de resina alquídica en combinación con una resina amino-aldehídica soluble en disolvente orgánico como fijador de la resina. La resina alquídica



222398

especial contiene (a) como componente de alcohol polihídrico 50-100 % de pentaeritritol calculado sobre el total del indicado componente de alcohol polihídrico, (b) un ácido polibásico, como anhídrido ftálico, y (c) un ácido graso poli-insaturado, el cual último componente es por lo menos el 50 % y no superior al 65 % de la indicada resina alquídica. Esta resina alquídica se encuentra preferentemente en estado pulimerizado de emulsión. La resina amino-aldehídica soluble en disolvente orgánico se encuentra en la proporción de al menos 5 % y no superior al 100 %, calculada por la cantidad de resina alquídica presente en la composición. Empleando los fijadores de la resina de la presente solicitud se logran ventajas obteniendo fijadores solidificadores más fuertes, una tenacidad aumentada y mejores cualidades de actuación de los estampados obtenidos. Además los estampados o tintes obtenidos mediante la composición del presente invento poseen una resistencia mayor al crocking o tizado, al lavado y a la limpieza en seco. Los detalles referentes a la selección de los pigmentos, a las proporciones y las relaciones recíprocas de los diversos componentes como resinas, pigmentos, agentes de actividad superficial (agentes dispersores del pigmento y agentes emulsionadores) y a los coloides protectores, se especificarán después.

Para preparar estas emulsiones las resinas alquídicas del presente invento se dotan ventajosamente de una viscosidad relativamente pesada y luego se emulsiona en presencia o ausencia de disolventes, p.ej. por disolventes hidrocarburos. La fase dispersa de estas emulsiones es la resina alquídica.

En el caso de pulimerizar la emulsión, las partículas

222398

de la fase dispersa de estas emulsiones se reunen luego empleando peróxido de hidrógeno o de otra forma conocida. (La polimerización de la emulsión se describe en la solicitud de patente nº 739,945, presentada el 7 de abril de 1947 y que
5 ahora constituye la patente norteamericana 2,530,370, juntamente con la que se solicitó la anteriormente citada nº 91,009. El grado de agregación de las partículas dispersas in situ es tal que convierte a la emulsión en muy sensible a la acción del aire cuando se dispersa en películas finas y de este modo
10 se procura la formación de una película sólida coherente inmediatamente después de desmulsificar la emulsión. Conviene mantener el pH de la emulsión dentro de ciertos límites durante el tratamiento agregador. Se logran resultados mejorados mediante las emulsiones tratadas de esta solicitud si se mantiene bajo el contenido de oxígeno de los ésteres de ácido
15 graso solidificados en comparación con el contenido de oxígeno de los mismos ésteres antes de la emulsión y de agregar la emulsión.

Bajo otro aspecto la mejora del presente invento comprende una dispersión especial del pigmento, cuya composición y preparación se describe después. Gracias a esta dispersión especial se logran rendimientos mejores del colorante.
20

Otra característica de la mejora del presente invento es la de proporcionar una emulsión extensora clara especial
25 con otras mejoras del rendimiento del colorante.

RESINAS ALQUIDICAS

Los aceites y ácidos grasos típicos de los que pueden formarse los ésteres empleados en el presente procedimiento



222398

son los siguientes:

- 5 aceite de tung
- aceite de oiticica
- aceite de ricino deshidratado
- aceite de linaza
- aceite de perilla
- aceite de tornasol
- aceite de adormidera
- 10 aceite de semilla de soja
- aceite de nueces
- aceite de nabina
- aceite de piñón
- aceite de oliva
- 15 aceite de semillas
- aceite de semillas de algodón
- aceite de coco
- aceite de babassu
- 20 aceites hidroxilados como aceite de ricino etc.
- aceite de pescado (aceites de ballena) p.ej.
- aceite menhaden

También pueden emplearse ventajosamente ácidos grasos separados de los anteriores aceites que poseen un contenido aumentado de ácidos grasos poliinsaturados.

25 Los siguientes alcoholes polídricos se prestan para producir ésteres con los anteriores ácidos grasos:

- 30 glicerina
- pentaeritritol
- manitol
- sorbitol
- alcoholes formados por la condensación de bisfenol y epiclorhidrina
- ciertos poliglicoles, entre otros.

35 Los ésteres del presente invento contienen en todos los casos por lo menos 50 % de pentaeritritol como el componente alcohólico polihídrico.

Para formar las resinas alquídicas modificadas por ácido graso del presente invento pueden emplearse los siguientes ácidos policarboxílicos y sus anhídridos:

- 40 ácido ftálico
- ácido maleico
- ácido succínico
- ácido málico
- ácido tártrico
- ácido fumárico



22398

5

ácido cítrico
ácido adipico
ácido sebáico
ácido azelaico
ácido subérico, etc.
o anhídridos de estos ácidos y también
anhídrido carbónico

Las resinas alquídicas del presente invento pueden modificarse además mediante estirenación de las mismas.

10

El componente resínico del presente invento contiene, además de la resina alquídica aquí descrita, una resina amino-aldehídica soluble en disolvente orgánico. Estas resinas amino-aldehídicas son p.ej. productos de condensación de la úrea o melamina o de úrea alquilada o eterificada o de melamina con aldehído, p.ej. formaldehído. Pueden también agregarse otras resinas amino-aldehídicas conocidas en este ramo como solubles en disolventes.

15

Ejemplos comerciales de resinas amino-aldehídicas solubles en disolvente orgánico son las siguientes:

20

<u>Fabricante</u>	<u>Nombre comercial</u>	<u>Sólidos</u>	<u>Disolvente</u>
Rohm & Haas Co. (Productos resinosos Div.)	Uformite F158	50	Xilol-propanol (3:7)
	Uformite F200E	50	Xilol-butanol (1:1)
	Uformite F210	50	Xilol-butanol (1:1)
	Uformite F266E	50	Alcohol caprílico-butanol
	Uformite F223	50	Xilol-butanol (1:1½)
	Uformite F240	60	" " "
	Uformite F240N	60	Nafta alta temp.critica
	Uformite MM-46	60	Xilol-butanol (1:1)
	Uformite MM-55	50	Xilol-butanol (1:4)
	Uformite MM-55HV	50	Xilol-butanol (1:9)
	Uformite MU-56	50	Xilol-butanol (1:3)
	Uformite MX-61	60	Xilol-butanol (1:1)
Uformite M-311	50	Xilol	
Reichold Chemicals, Inc.	Beckamine 3520	50	Xilol-butanol
	Beckamine P-138	60	Xilol-butanol
	Beckamine P-196	60	Butanol-etanol
	Beckamine P-98	acelerador	
	Beckamine P-354	50	Xilol-butanol

25

30

35



222398

	<u>Fabricante</u>	<u>Nombre comercial</u>	<u>Sólidos</u>	<u>Disolvente</u>
	American Cyanamid Co.	Beetle 212-9	60	Butanol-alcohol octílico-petróleo aromático
5		Beetle 216-8	60	Xilol-butanol
		Beetle 219-8	50	" "
		Beetle 220-8	50	" "
		Beetle 227-8	50	" "
		Beetle 230-8	50	" "
10		Melmac 243-3	60	" "
		Melmac 245-8	50	" "
		Melmac 247-10	60	Butanol
		Melmac 248-8	55	Xilol-butanol
	Monsanto Chemicals Co.	Resimene 875	50	Butanol-xilol
15		Resimene 876	50	" "
		Resimene 877	50	Butanol-espíritu mineral
		Resimene 878	50	Butanol-butil Cellosolve
		Resimene 881	60	Butanol-xilol
		Resimene 882	65	Xilol
		Resimene 883	60	Butil Cellosolve-espíritu mineral
20		Resimene U-901	50	Butanol-xilol
		Resimene U-920	60	" "
	(Plaskon-Barrett Div.) Allied Chemical & Dye Corp.	Plaskon 3382	55	Xilol-butanol
25				

Si el componente de alcohol polihídrico de las resinas del presente invento contiene alcoholes distintos del pentaeritritol, este otro alcohol deberá ser preferentemente por lo menos trihídrico, p.ej. glicerina.

Se obtienen los mejores resultados con resinas alquídicas en las que el componente de ácido graso es por lo menos el 50 %, los cuales ácidos grasos poseen por lo menos doce átomos de carbono en su cadena y llevan por lo menos dos enlaces dobles. En esta definición de los ácidos grasos se comprende el grupo de ácidos grasos derivados del secado o semisecado de aceites grasos; además el grupo de ácidos grasos sintéticos. Puede también emplearse cualquier mezcla o combinación adecuada de los miembros de la anterior clase de ácidos grasos. Cuan-



222398

to mejor es el secado del aceite graso de que se derivan los ácidos grasos, tanto más convenientes son para el presente procedimiento. Yo he descubierto que al menos algunos de los ácidos grasos en el componente de resina alquídica del presente invento deberán contener preferentemente más de un enlace doble en la molécula. Estos ácidos grasos son algunos de los que se derivan de aceites secantes y de aceites semisecantes. También he descubierto que los ésteres de ácidos grasos con enlaces dobles conjugados se someten más fácilmente al proceso de la agregación y emulsión que los ácidos grasos con enlaces dobles aislados.

AGREGACION DE LA EMULSION

La polimerización de la emulsión y el proceso de agregación de la misma emulsión y las condiciones de su reacción se han descrito detalladamente en mi patente de los Estados Unidos nº 2,530,370. El agente agregador es el oxígeno. Yo creo que el agente activo de mi procedimiento es una partícula de oxígeno cargada de electricidad. Sin embargo, no tengo una prueba definitiva de esta suposición. Como no cualquier oxígeno ni todo oxígeno puede actuar en mi procedimiento como agente agregador, señalaré el oxígeno que puede utilizarse en mi procedimiento como "oxígeno activo" y opino que las partículas de este oxígeno activo están probabilísimamente cargadas de electricidad.

Puedo obtener mi oxígeno activo por diversos procedimientos. (1) Puedo emplear un peróxido, p.ej. un peróxido metálico o peróxido de hidrógeno o un peróxido orgánico para suministrar mi oxígeno activo a mis emulsiones. (2) Puedo hacer pasar a través de mis emulsiones oxígeno o un gas conteniendo



222398

oxígeno, p.ej. aire. (3) Puedo utilizar el oxígeno presente en la fase acuosa de mi emulsión como oxígeno absorbido.

La aplicación de calor acelera la actuación del oxígeno. Para esta aceleración pueden ordinariamente aplicarse temperaturas entre 50° C y 80° C. También la agitación de la emulsión acelera el proceso.

En caso de que se empleen peróxidos y el oxígeno se ponga en libertad in situ no es necesario activar más por agitación y/o calor y la agregación puede realizarse de modo satisfactorio a la temperatura del local incluso a temperaturas inferiores a la del local.

La concentración de la emulsión influye en el grado de reacción. Las emulsiones que contienen de 10 % a 20 % de no volátiles producirán partículas más firmes que una emulsión conteniendo 70 % de sólidos. Se obtienen resultados muy satisfactorios con un contenido de 50 % aproximadamente de productos no volátiles.

Límites convenientes del pH

Una de las características importantes del presente procedimiento es el pH de la emulsión. Hemos descubierto que tiene importancia el mantener límites críticos del pH para la práctica satisfactoria del presente procedimiento. He descubierto que la reacción resulta extraordinariamente lenta con pH de 7 y que existe una zona de gran lentitud aproximadamente desde un pH de 5,7 hasta 8,4 próximamente. La zona resulta muy activa por debajo de 5,7, p.ej. en la proximidad de pH 2,8 y también por encima de 8,4, p.ej. en la zona de pH 10,5 y superior. Con otras palabras, la reacción se acelera grandemente con un pH inferior a 5,7 ó superior a 8,4. Sin



222398

embargo, en muchos casos, si se trabaja en estado alcalino, hemos descubierto ser ventajoso tener un pH de por lo menos 10, y si se trabaja en estado ácido, tener un pH que no debe ser superior a 4.

5 Se ha descubierto que los secantes metálicos aceleran el proceso de la agregación de la emulsión, particularmente en los casos en que la agregación se realiza en medio alcalino. Por consiguiente si se quiere que estén presentes secadores metálicos en los ésteres de ácido graso, es conveniente
10 trabajar en estado alcalino. Sin embargo, si se quiere que estén ausentes los secantes metálicos es más conveniente realizar una conversión en una emulsión en estado ácido. Puede también citarse que la conversión en estado ácido ofrece ventajas cuando se quiere tener un pH constante. En el caso de realizar
15 la agregación de la emulsión en estado alcalino, el pH cambia generalmente ya que gradualmente se hace menor.

En los ejemplos para ilustrar esta solicitud se explicará el procedimiento aplicado a emulsiones que se encuentran por el lado alcalino del valor del pH. Esto se hace únicamente
20 para ilustrar el procedimiento y no para limitarlo.

Agentes que suministran oxígeno:

Como antes se ha dicho, si las otras condiciones de la reacción son adecuadas, el contenido de oxígeno del agua, presente en la emulsión, puede ser satisfactorio.

25 El oxígeno puede suministrarse a la emulsión en forma de gas oxígeno o de gases que lo contienen, p.ej. aire, insuflando a través de la emulsión estos gases o introduciéndolos por los medios conocidos. Puede también emplearse ozono.

Para producir in situ el oxígeno pueden utilizarse



222398

peróxidos u otros percompuestos. En la mayoría de los ejemplos se emplea peróxido de hidrógeno o agua oxigenada para ilustrar la adición de percompuestos. Sin embargo, pueden utilizarse también otros peróxidos, como peróxido de sodio, peróxido de bario, peróxido de magnesio, peróxido de cinc, otros peróxidos metálicos o peróxidos orgánicos, como peróxido de benzoilo, peróxido de úrea, etc. Son también ejemplos de percompuestos los perboratos, percarbonatos, persulfatos, como persulfatos de potasio, sodio y amonio, percloratos, peróxidos de pirofosfato oxónidos, etc. El criterio para la utilidad de estos agentes es el que hayan de suministrar oxígeno in situ en las condiciones de la reacción aplicadas en el presente procedimiento y que la emulsión se prepare de tal modo que no se des- haga con su presencia.

15 Contenido de oxígeno:

En mi procedimiento el contenido de oxígeno de los ésteres emulsionados de ácido graso aumenta muy poco, si es que aumenta algo, durante el procedimiento de agregar la emulsión. El contenido de oxígeno no aumenta más de 2,8 % y preferentemente no más de 1-0,5 %. En muchos casos el contenido de oxígeno aumenta menos de 0,5 %.

20 pH de las emulsiones

25 Pueden lograrse grandes ventajas realizando la polimerización de la emulsión por el lado ácido, esto es emulsiones sin secante o sin metal en su fórmula, pueden polimerizarse con éxito estando la emulsión por el lado ácido, con valores de pH de 2,8 a 5. Estas emulsiones privadas de metal ofrecen ventajas en el estampado por descarga, ya que los secadores metálicos se reducen fácilmente en metal por el sulfoxi-



222398

lato o hidrosulfito de formaldehído y el depósito gris del metal coloidal deslustra y descolora los estampados. Pueden obtenerse colores vivos con emulsiones privadas de metal.

5 Muchos agentes emulsionadores de cation activo actúan mejor por el lado ácido. También esto requiere preferentemente la polimerización de la emulsión ácida.

AGENTES EMULSIONADORES

En el presente procedimiento puede utilizarse una gran variedad de agentes emulsionadores. A título de ejemplo se da una lista de estos agentes emulsionadores con el título de agentes activos de superficie en las páginas 126 a 130 del número de Industrial and Engineering Chemistry de enero de 1943.

15 Los jabones de ácidos grasos son p.ej. agentes emulsionadores satisfactorios. A continuación se da una lista de algunos otros:

	<u>Nombre comercial y origen</u>	<u>Descripción del fabricante</u>
20	Duponol ME E.I. du Pont de Nemours & Co.	Sulfato de alcohol graso, sal de sodio
	Aerosol OT American Cyanamid Company	Ester dioctílico de ácidos sulfosuccínico de sodio
	Emulphor AC General Dyestuff Corporation	Producto de condensación de óxido polietilénico
25	Beta Sol Onyx Oil & Chemical Co.	Sal cuaternaria de amonio
	Igepon General Dyestuff Corp.	Sulfato sódico de un éster de ácido oleico de un compuesto alifático, p.ej. del tipo de $C_{17}H_{33}COH-(OH_2)-C_2N_4SO_3Na$
30	Triton 720 and 770 Rohm & Haas	Sal sódica de sulfonato de poliéster aril-alquílico
	Emulgor A Glyco Products	Un éster glicólico muy polimerizado



2223

He descubierto que de los diversos agentes emulsionantes son también los más convenientes los que son activos tanto por el lado ácido como por el alcalino. Los agentes emulsionantes no iónicos pertenecen a la clase de p.ej. el monooleato de monoetilenoglicol o el correspondiente dioleato, o el monolaurato correspondiente o el dilaurato o el monoricinoleato o el dirricinoleato (Productos Glyco). Es también un grupo bueno el de los agentes emulsionantes de cation activo. Ejemplos de ellos son las sales cuaternarias de amonio. También los sulfatos de alcohol graso (p.ej., Duponol ME) se prestan para el presente procedimiento.

COLOIDES PROTECTORES

En los ejemplos de la presente memoria se citan como coloides protectores adecuados la caseína, la metilcelulosa y la carboximetilcelulosa sódica. Pueden también emplearse: goma tragacanto, dextrina, disoluciones de almidón, acrilato sódico, metacrilato sódico, poliacrilatos de sodio, hidroxietilcelulosa de los tipos solubles en agua y solubles en álcalis, goma de algarroba, sales solubles en agua del aducto maleico de estireno, etc. También pueden emplearse alginatos o albúmenes o proteína de soja. Otros ejemplos son la etilhidroxietilcelulosa soluble en agua, la fécula carboximetilica, el éter de fécula hidroxipropilica, la pirolidona polivinilica, entre otros.

Tanto por lo que respecta a los coloides protectores como a los agentes emulsionantes debe tenerse cuidado que puedan mezclarse los agentes y sistemas aniónicos y no iónicos y los agentes y sistemas catiónicos puedan mezclarse con agentes y sistemas no iónicos, aunque los agentes o sistemas



2223

cati6nicos y ani6nicos producen normalmente floculaci6n en la emulsi6n o en los pigmentos. Por ejemplo el caseinato am6nico actúa ani6nicamente, pero es posible emplear caseina en sistemas cati6nicos si se la disuelve con auxilio de compuestos cuaternarios cati6nicos de amonio.

AGENTES EMULSIONANTES CATI6NICOS

Pueden prepararse emulsiones satisfactorias de aceite en agua con agentes cati6nicos. Sin embargo, la mayoría de ellos actúan únicamente por el lado ácido. Muchas veces es conveniente para ciertos fines un pH alcalino.

La principal dificultad es la de encontrar agentes adecuados cati6nicos de dispersi6n de los pigmentos en agua, ya que la mayoría de ellos actúan como agentes fluidificantes que expulsarán el pigmento del agua a la fase aceite. Con estos agentes se presenta la floculaci6n del pigmento y se los deberá usar con emulsiones de aceite en agua, de modo particular si están polimerizados en la emulsi6n de modo que el pigmento no se encuentre en contacto directo con la fase aceite. O la emulsi6n se rompe o corta o el pigmento produce floculaci6n, o las dos cosas.

Yo he descubierto que se obtienen resultados muy satisfactorios con cloruro de lauril-piridinio, cloruro de cetil-dimetil-benzil-amonio ("Triton K-60", Rohm & Haas), cloruro de metil-dodecil-benzil-trimetil-amonio ("Hyamina 2389", Rohm & Haas Co.), acetato de estearilamina y acetato de laurilamina, entre otros.

Pueden utilizarse como agentes emulsionadores para formar emulsiones resínicas de aceite en agua y algunos de los citados en primer y tercer lugar actúan también como buenos



22238

agentes dispersores de los pigmentos.

=====

Además de las resinas que se encuentran presentes en estado emulsionado en las composiciones del presente invento para teñir los productos textiles, constituyen los pigmentos los componentes esenciales. Después se da una lista de pigmentos orgánicos que pueden utilizarse en el presente invento y se señala el método preferido de realizar con estos pigmentos orgánicos las dispersiones en agua.

PIGMENTOS ORGANICOS UTILIZABLES Y METODO PREFERIDO

DE REALIZAR CON ELLOS DISPERSIONES EN AGUA

Los pigmentos orgánicos empleados aquí se preparan ordinariamente por métodos de precipitación. Todos ellos son insolubles en agua. Como material de partida para el presente invento puede utilizarse a la torta de la prensa de filtro o polvo seco. Si se emplea negro de carbón no se obtiene por el método de precipitación y se utiliza como polvo seco en el procedimiento.

Los siguientes grupos de pigmentos servirán de ejemplos aunque no han de limitar el fin de los materiales de partida del presente invento:

(1) Pigmentos de ftalocianina:

Azul de ftalocianina, que es una ftalocianina de cobre o de estaño-cobre y que se vende en el comercio con los nombres de "Monastral Fast Blue" por E.I. DuPont de Nemours & Co. y como "Heliogen Blue" por General Dyestuff Corporation.

El verde de ftalocianina que es un color de ftalocianina de cobre clorado y que se vende en el comercio con los nombres de "Monastral Fast Green" por E.I. DuPont de Nemours &



222398

Co. y como "Heliogen Green" por General Dyestuff Corporation.

(2) Pigmentos azo insolubles:

5 Los amarillos de benzidina son copulantes entre dicloro benzidina y arílicos acetoacéticos, como la anilida ortotoluidida, xilidida, para cloroanilida y ortocloroanilida acetoacéticas.

El naranja de benzidina es un producto copulante de la diclorobenzidina con productos de sustitución de la pirazolona, p.ej. la metil-fenilpirazolona.

10 Los amarillos hansa son arílicas acetoacéticas copulantes con anilinas sustituidas, análogas a la 4-cloro-2-nitroanilina, u ortonitranilina, entre otros.

15 Los rojos azo insolubles son productos copulantes de los compuestos de naftol tipo AZ del ácido beta-orto-naftoico, p.ej. el naftol AS, naftol AS-OL, naftol AS-BS, naftol AS-D con sales de color sólido, como la 2,5-dicloranilina, p-nitro-ortotoluidina, p-nitro-ortoanisidina, entre otros. Un ejemplo del producto copulante es el naftol AS-ITR con sal de color sólido, ITR (Sal de color rojo sólido ITR).

20 Copulantes del tipo naftol AS pueden producir también amarillos y naranjas del grupo de pigmentos azo insolubles. El pigmento negro de anilina puede incluirse entre estos.

25 El castaño de toluidina y el azul de dianisidina y el pigmento pardo obtenido formando la sal cúprica de rojo de paranitranilina constituyen otros ejemplos.

(3) Pigmentos de tina:

Los pigmentos de tina son del tipo de indigoide o antraquinona. El tipo indigoide comprende derivados de tíoindigo y el tipo de antraquinona comprende derivados de Flavanthro-



2 2 2 3 9 8

ne, Benzantrone, y estructuras complejas obtenidas por condensación de moléculas de benzantrone.

5 El rojo B de tioíndigo tiene el color Index nº 1207 y Schultz nº 912. Para la formulación, esto es para las fórmulas estructurales véanse las págs. 206 y 269 de Pratt: Chemistry and Physics of Organic Pigments, John Wiley & Sons, 1947.

Azul de indantreno, color Index nº 1106, Schultz nº 837 constituye un ejemplo de los pigmentos de tina del tipo de la antraquinona.

10 Las fórmulas estructurales de algunos pigmentos de tina se encuentran en las páginas 429 a 435 del volumen V de Mattiello: Protective and decorative Coatings, John Wiley & Sons, Inc. Nueva York 1946. Comprenden el Rubine BD de indantreno, el naranja BBTA de indantreno, el naranja oro AG indantreno, 15 el pardo RA indantreno, el amarillo sólido Helio 6GL, el brillante violeta 3 BA de indantreno, el violeta 4 RN sólido, azul índigo, azul marino RA de indantreno.

(4) Negros de carbón:

20 Negros de horno, negros de los canales, negros de gas acetileno y negros de lámparas pueden también dispersarse por el presente procedimiento.

=====

25 En el método de dispersión mejorada de los pigmentos del presente invento se prefieren los siguientes agentes dispersores:

Sulfatos de alcohol graso, como sales de sodio, amonio o trietanolamina de sulfatos de alcohol láurico, alcohol cetílico, alcohol oleílico y sus mezclas. Estos agentes son conocidos en el arte para formar emulsiones y se emplean como



222398

detergentes, aunque su uso como agentes dispersores de pigmentos parece ser nuevo.

Los sulfatos de alcohol hidroabietílico actúan de modo análogo a los sulfatos de alcohol graso.

5 Ejemplos de productos comerciales son el Duponol ME, que es un polvo seco que forma sulfato de sodio-laurilo, fabricado por E.I. DuPont de Nemours & Co, y la pasta Duponol WA, que es una pasta del mismo compuesto en agua y que contiene 30 % de ingrediente activo y algunas impurezas de sales inorgánicas.

10 Se ha descubierto que la acción de los sulfatos de alcohol graso se aumenta y mejora grandemente empleando además aditamentos en pequeña cantidad de sulfonatos de sodio-alquil-naftaleno, p.ej. sulfonato de isopropil-naftaleno y sulfonato de isobutil-naftaleno. El primero se vende con el nombre comercial de Nekal A por la General Dyestuff Corporation y el último como Nekal DK por la misma compañía.

20 Otra mejora en el grado de desfloculación del pigmento se obtiene agregando coloides protectores a la dispersión acuosa, p.ej. caseína y metilcelulosa.

25 Las proporciones del agente superficialmente activo respecto al contenido de pigmento son muy importantes. Los sulfatos de alcohol graso pueden agregarse p.ej. en las proporciones de 2 a 20 % por 100 partes de pigmento seco, pero para la desfloculación completa del pigmento se emplean por los menos 10 % y con preferencia de 15 a 20 %. Se permiten mayores proporciones de sulfato de alcohol graso aunque no parece que produzca ninguna mayor mejora en la desfloculación, hasta un grado que garantice tal aumento. Pueden, sin embargo,



222398

emplearse mayores proporciones para responder a fines especiales en la incorporación a los productos acabados o para responder a las limitaciones impuestas por la maquinaria.

5 Los sulfonatos de sodio-alquilo se agregan en proporciones de 0,5 % a 4 % calculado sobre el contenido de pigmentos, siendo el 2 % una proporción preferida y satisfactoria. Si se agregan coloides protectores, se emplea aproximadamente 1 % de caseina seca calculada por el contenido de pigmento seco y unos 5 % de metil-celulosa del tipo de poca viscosidad, designado como tipo 15 cps. en el comercio. Pueden agregarse
10 mayores cantidades de coloides protectores aunque su acción se aprecia bien con las proporciones antes dadas. Favorecen la desfloculación completa y mantienen las partículas en suspensión.

15 Estas dispersiones mejoradas de pigmentos convienen de modo particular al colorear composiciones de latex para inmersión o para recubrir mediante cuchillos o rodillos y para emplearse en el tinte en los batanes de papel, obteniéndose también coeficientes mejores en el color.

20 Hemos descubierto que algunos pigmentos requieren proporciones mayores de 20 % de agente superficialmente activo y el porcentaje requerido puede subir hasta el 40 %.

Otra mejora en la dispersión del pigmento según el presente invento consiste en verificar la desfloculación del
25 pigmento a temperatura elevada, desde una temperatura superior a la del local hasta por bajo del punto de ebullición del agua, p.ej. hasta 90° C.



222388

PROPORCIONES DE LOS INGREDIENTES

En las proporciones de los ingredientes de las composiciones del presente invento pueden tolerarse ciertos límites. Los siguientes ejemplos ilustran el procedimiento, aunque no deben limitarlo necesariamente.

Contenido de pigmento: Las proporciones de los pigmentos varían según el tipo empleado. Además de los pigmentos citados más arriba en esta memoria, se emplean también algunos pigmentos inorgánicos en las composiciones de estampación pigmentaria (concentrados de color en emulsión resínica) y particularmente los pigmentos de óxido de hierro preparados artificialmente (amarillos, rojos, pardos y negros), los pigmentos de cadmio (amarillos, naranjas, rojos y marrones) y los pigmentos blancos como el bióxido de titanio, el óxido de cinc y el sulfuro de cinc.

El contenido de pigmento de los concentrados de color del presente invento varía desde próximamente 4,5 % hasta próximamente 20 % con los pigmentos de tipo orgánico, y de 8 % hasta 23 % con los pigmentos inorgánicos, y en el caso de bióxido de titanio puede subir hasta 40 % próximamente.

Contenido de resina: El contenido de resina no volátil de las composiciones concentradas de color del presente invento oscila desde unos 6 % hasta unos 20,5 % y en la mayoría de los casos entre 7 % y 13 %.

A base de una parte de pigmento seco y según el tipo de pigmento utilizado el contenido de resina no volátil puede oscilar entre 0,25 partes a 4,5 partes próximamente.

Contenido de coloide protector: El contenido de coloide protector de los concentrados de color oscila desde próxi-



222398

5 mamente 1 % hasta 5,5 %. Si se emplea la caseina como parte del coloide protector, prefiero emplearla en el orden de 1 % a 3,5 % de la composición. La metilcelulosa de poca viscosidad, como la metilcelulosa de 15 cps. puede ventajosamente emplearse en las proporciones de 0,5 hasta 2 % de la composición.

10 Para señalar la relación recíproca del pigmento con el coloide protector debo indicar que por una parte de pigmento el total de coloides protectores oscila entre próximamente 0,05 partes hasta 1,5 partes. Si se emplea caseina debe utilizarse en la proporción de 0,05 partes hasta 0,75 partes por cada parte de pigmento. La proporción de metilcelulosa de poca viscosidad es preferentemente desde 0,01 partes a 0,40 partes por cada parte de pigmento. La proporción preferida de 15 caseina es de desde 0,08 partes a 0,20 partes y para la metilcelulosa de poca viscosidad, de 0,015 partes a 0,060 partes por cada parte de pigmento seco. Frecuentemente la proporción de metilcelulosa puede llegar hasta 0,120 partes por cada parte de pigmento seco.

20 Proporción de los agentes superficialmente activos: Como muchos agentes dispersores de los pigmentos pueden actuar como agentes emulsionadores y viceversa, la proporción total de agentes superficialmente activos con relación a la cantidad total de la composición es la que se da aquí. La proporción de agente superficialmente activo después indicada se 25 refiere a la suma de los agentes emulsionadores y dispersores del pigmento. La cantidad de los agentes superficialmente activos en estas composiciones se encuentra aproximadamente entre 1,6 % y 4,5 %, aun cuando en el caso de composiciones más



222398

fuertemente pigmentadas como los blancos, puede llegarse hasta 7,5 %. Todos los porcentajes se dan a base del peso total de la composición.

5 A base de 1 parte de pigmento seco, la cantidad de agentes superficialmente activos se encuentra entre próximamente 0,07 partes hasta 1 parte.

10 Se debe entender que la porción de agentes superficialmente activos que se emplea para dispersar los pigmentos se basa en el contenido de pigmento y se encuentra normalmente por encima de 20 % referida al pigmento y en algunos casos extremos hasta 40 %, aun cuando la porción que actúa como agente emulsionador para las resinas y la fase aceite se refiere en general a la cantidad de la fase aceite presente en la composición de emulsión de resina pigmentada. Debe también advertirse que puede emplearse de 2 a 5 % de agente emulsionador en 15 la mayoría de los casos para efectuar la emulsión, basándose en el contenido de la fase dispersa (fase aceite) de la composición de emulsión resínica pigmentada.

= = = = =

20 Las composiciones concentradas de color del presente invento son naturalmente viscosas y pueden diluirse con emulsiones para extender claramente la pasta de estampación y formar la intensidad requerida de tonos cuando se emplean para el estampado de textiles.

PENTAERITRITOL

25 Según el presente invento por lo menos el 50 % del componente de alcohol polihídrico de la resina alquídica debe ser pentaeritritol. Sin embargo, cuanto mayor es el contenido de pentaeritritol tanto mejor es la resistencia química y la



222398

tenacidad de las películas de emulsión resínica depositada. En muchos casos se prefieren y dan resultados superiores los ésteres puros de pentaeritritol. El siguiente cuadro ilustra la composición y las constantes de algunos alcoholes de pentaeritritol que pueden emplearse en el presente procedimiento.

5

<u>Alcohol</u>	<u>Composi- ción</u>	<u>Punto fusión</u>	<u>Peso mol.</u>	<u>Peso combinado</u>
Pentaeritritol	Pura	259,5°-260,5° C	136,1	34,0
Dipentaeritritol	Pura	221°-222° C	254,3	42,4
10 Tripentaeritritol	Pura	248°-249,5° C	372,4	46,6
Pentek	Aproxte. 85% pentaeritritol y 15% alcoholes poli- hídricos	185°-225° C	-	36,2
15 Pentek-43	Aproxte. 50% pentaeritritol y 50% dipentaeritritol	180°-200° C	-	39,8
Polypentek	Mezcla de polí- meros	225°-235° C	-	48,5

20

El peso combinado en el anterior cuadro señala el número de unidades ponderales requeridas para igualar un grupo hidróxilo. Estos son valores medios y pueden variar ligeramente con diferentes lotes. Cuando se requiera gran exactitud se recomienda determinar el coeficiente hidroxilo del lote particular del alcohol del tipo pentaeritritol.

25

Por pentek se designan ciertos grados industriales de alcoholes de pentaeritritol empleados por la Heyden Chemical Corporation, Nueva York 1, Nueva York.

30

El cuadro siguiente contiene una lista de pesos combinados de muchos de los productos químicos que se emplean aquí con los alcoholes del tipo pentaeritritol:



222398

	<u>Producto químico</u>	<u>Peso combinado</u>
	Anhídrido maleico.....	49,0
	Anhídrido ftálico.....	74,0
	Acido succínico.....	59,0
5	Acido adípico.....	73,0
	Acido sebácico.....	101,0
	Rosina, (ácido nº 162).....	345
	Acidos grasos de aceite de linaza (ácido nº 198)	284
	Acidos grasos aceite de soja (ácido nº 202).....	278
10	Acido esteárico (ácido nº 198).....	284
	Aceite tall crudo (ácido nº 150).....	374
	Aceite tall refinado (ácido nº 175).....	321

PREPARACION DE RESINAS ALQUIDICAS:

- Ejemplo ilustrativo de resina -

15 La preparación de ésteres mixtos de glicerol-pentaeritritol se ilustra con un ejemplo. La constitución esquemática del producto final de este ejemplo es:

20 % aceite, (aceite de linaza)

20 30 % de éster de pentaeritritol de anhídrido ftálico
(con algún contenido de maleico)

50 % de éster de pentaeritritol de aceite tall

Formula unitaria:

	aceite de linaza.....	20,-
	aceite tall.....	47,61
25	anhídrido ftálico.....	19,41
	anhídrido maleico.....	1,29
	Pentek.....	16,67
	Peso total.....	104,98
	Agua teórica de esterificación	4.98
30	Rendimiento esperado.....	100,--

El procedimiento de cocción es el siguiente: calentar el aceite de linaza, aceite tall y el anhídrido maleico a 150° C (302° F) y mantener esta temperatura durante media hora. Calentar a 232° C (450° F) y mantener esta temperatura durante media hora. Agregar luego todo el Pentek a gotas en el espacio de unos 15 minutos. Mantener la temperatura a 232° C durante media hora después de agregado todo el Pentek para formar el éster de monopentaeritritol, análogo al monoglicérido. Comprobar con una gota en alcohol desnaturalizado la turbidez. Después de esta



222398

media hora debe disolverse claramente en alcohol. Esta etapa se necesita a causa de que el aceite de linaza se agrega como tal y no como ácidos grasos. No se necesita catalizador. Bastan sobradamente 30 a 40 minutos para lograr la solubilidad en alcohol. En esta etapa la temperatura desciende a 150° C (302° F), y se agrega todo el anhídrido ftálico en porciones en el espacio de 10 a 15 minutos. Calentar a 210° C (410° F), mantener durante 2 horas para iniciar la formación del éster, elevar la temperatura a 230° C (446° F) y mantenerla durante 4-4,5 horas. El índice de acidez debe ser inferior a 15° y la viscosidad por lo menos C (Gardner-Holdt), y luego se diluye a 50 % de sólidos con espíritu mineral.

Este ejemplo se ha traído principalmente para demostrar la preparación de resinas alquídicas del tipo utilizable en el presente procedimiento. Sin embargo, la resina resultante de este ejemplo es menos conveniente para el presente procedimiento por el contenido de resina procedente del componente aceite tall. En los ejemplos siguientes se señalan las constantes químicas y físicas de algunas resinas que se prefieren para el presente procedimiento.

<u>CUADRO DE RESINAS</u>		Resina	Resina	Resina	Resina	Resina
<u>PREFERIDAS - I -</u>		A	B	C	D	E
Contenido no volátil		50 %	65 %	50 %	70 %	50 %
Disolvente		espir. min.	espir. min.	espir. min.	espir. min.	espir. min.
Contenido aceite - % aceite respecto no volátil (calculado)		58 %	62 %	58 %	63 %	56 %
Anhídrido ftálico (A.S.T.M. Des 563-45T)		30 %	25 %	27,5%	25,5%	30,8%
Tipo de aceite		soja	soja segregada	soja	soja	soja



222398

Alcohol polihídrico

P e n t a e r i t r i t o l

Industrial 100 %

Indice acidez	3-7	8	8-13	6-10	4-7
Viscosidad-Gardner-Holdt	W-Y	Z1-Z3	U-X	Y-Z1	T-V

5 Por la abreviatura espir.min. por debajo de Disolvente en el anterior cuadro se entiende espíritus minerales.

10 Algunas de las resinas de úrea o melamina disolubles en disolvente orgánico no son miscibles con espíritus minerales. Por consiguiente si se emplean estos tipos de resinas de aminoaldehido, la resina alquídica deberá diluirse con hidrocarburos aromáticos, p.ej. xilol. Este cambio de disolvente re-
baja ordinariamente la viscosidad de la disolución resínica, pero por otra parte no varían las características de la película.

15 Ejemplos comerciales de resinas de la anterior lista son:

Beckosol P-471 (Reichhold Chemicals Corporation)

Syntex 62 (Jones-Dabney Company)

20 Aroplaz 1086m) - (U.S. Industrial Chemicals, Inc.)
Aroplaz 1241m)

P6118 (Dock Resin Corporation)

25 Aun cuando con el presente invento se prefieren resinas con un contenido mínimo de aceite de 50 %, a continuación señalamos las constantes químicas de dos resinas alquídicas comerciales de pentaeritritol, que son más pobres en aceite y algunos casos pueden dar resultados satisfactorios:

EJEMPLOS DE RESINAS

PREFERIDAS - II -

	<u>Resina</u>	<u>Resina</u>
	<u>F</u>	<u>G</u>
Contenido no volátil	50 %	62 %
Disolvente	xilol	xilol
30 Contenido aceite - % aceite respecto no volátil (calculado)	35 %	42 %



2 2 2 3 9 8

<u>EJEMPLOS DE RESINAS</u>		Resina	Resina
<u>PREFERIDAS - II -</u>		<u>F</u>	<u>G</u>
	Anhídrido ftálico (A.S.T.M. Des 563-45T)	40,6 %	38 %
5	Tipo de aceite	de linaza	soja
	Alcohol polihídrico	pentaeritri tol industrial 100 %	pentaeritri tol industrial 100 %
10	Indice acidez	15-25	4-6
	Viscosidad - Gardner-Holdt	X-Z	Z2-Z4

=====

En los ejemplos ilustrativos que siguen se explica el procedimiento respecto a la resina A, habiendo cambiado en xilol el disolvente. En el caso de polimerizar la emulsión se ilustra el procedimiento por el lado de las emulsiones del tipo alcalino y la polimerización de la emulsión. Estos ejemplos deben considerarse como ilustrativos pero no como limitativos del procedimiento. La resina alquídica, el componente oleico de la resina alquídica, la resina aminoaldehídica, los agentes emulsionadores, el pH de las emulsiones y el tipo del porcentaje de los coloides protectores deben considerarse como variables dentro del fin descrito del presente invento.

EJEMPLOS ILUSTRATIVOS

Ejemplo 1

Dispersiones del pigmento en agua: Los pigmentos que por naturaleza son hidrófobos pueden desflocularse completamente como dispersiones en agua incorporando sulfato sodio-laurílico a la mezcla de agua y de pigmento, revolviendo la mezcla y haciendo pasar la papilla por un dispositivo dispersor de pigmento. Por ejemplo en el presente procedimiento a base de



222398

100 partes de pigmento seco, aproximadamente 4 % a unos 20 %
de sulfato de sodio-laurílico y, si se quiere, de 0,5 % a 2 %
de sulfonato de alquil-naftaleno sustituido de cadena corta,
se incorporan a la mezcla de agua y pigmento y se mezclan. Ha-
5 blando de modo general la dispersión así obtenida comprende
preferentemente un componente de la mezcla agua-y-pigmento y
un componente agente dispersor, en la que el componente de la
mezcla agua-pigmento comprende aproximadamente 14 % a 35 % en
peso de pigmento orgánico hidrófobo y aproximadamente 65 % a
10 86 % en peso de agua. El componente agente dispersor comprende
un sulfato de alcohol graso soluble en agua, p.ej. un sulfato
de alcohol laurílico, alcohol cetílico o alcohol oleílico. El
componente agente dispersor se emplea preferentemente en la
proporción aproximada entre 9 % y 20 % en peso del sulfato de
15 alcohol graso calculado por el contenido de pigmento seco. El
agente dispersor se encuentra preferentemente en disolución
en agua y el pigmento se halla en contacto directo con la di-
solución. En el caso de que se dispersen pigmentos precipita-
dos artificialmente, el componente de la mezcla de agua-y-pig-
20 mento puede ser una torta de prensado recogida de las prensas-
filtro. Ejemplos de pigmentos adecuados son: pigmentos de fta-
locianina, p.ej. ftalocianina cúprica, pigmentos azo insolu-
bles, pigmentos de tina y negro de carbón.

Si se quiere puede incorporarse a la dispersión un co-
25 loide protector. Si se emplea caseína, puede hallarse presente
en la proporción de 0,5 % a 50 % calculada por el peso del
pigmento seco. Si el coloide protector es metilcelulosa, puede
hallarse presente en la proporción de 1 % a 10 % del peso del
pigmento seco. La dispersión puede también lograrse en molino



22398

de bolas, molino de guijarros, o molino de rodillos.

Ejemplo 2

En este ejemplo se empleó una mezcla resínica constituida por 90 % de resina A disuelta en xilol (en lugar de espíritus minerales) con un contenido de 50 % de no volátiles y 10 % de resina de melamina-formaldehído modificada por butilo, conteniendo 50 % de no volátil, 30 % de butanol y 20 % de xilol. Es un producto adecuado el Melmac 245-8 de la American Cyanamid Company. 42,5 partes de esta mezcla resínica, 0,31 partes de secantes mixtos de naftenato, 12,22 partes de disolución acuosa al 10 % de sulfato de sodio-laurílico, 20,65 partes de disolución acuosa al 20 % de caseína conteniendo agentes clarificantes, 5,48 partes de disolución de hidróxido amónico preparada mezclando 1 parte de hidróxido amónico concentrado y 1 parte de agua, 10,54 partes de disolución acuosa al 20 % de carboximetilcelulosa sódica del tipo de baja viscosidad y 8,65 partes de agua se convierten en una emulsión del modo siguiente: a la disolución de resina se agregan agitando 2/3 de disolución de sulfato sodio-laurílico, se mezcla el 1/3 restante, el agua y la disolución de caseína en un depósito separado y poco a poco se le agrega la disolución de resina que contiene la mezcla continuando la agitación. Se agrega la disolución de hidróxido amónico y finalmente la disolución de carboximetilcelulosa sódica. Se homogeneiza. Esta emulsión es un buen aglutinante o fijador para concentrados de color.

Ejemplo 3

A una torta verde de prensado de ftalocianina, vendida en el comercio con el nombre de Heliogen Green GV Presscake, con un contenido de 27,6 % de pigmento, se agregó polvo seco



222398

de Duponol ME para producir 18 % de Duponol en el contenido de pigmento y se agregó polvo seco de Nekal A para obtener 2 % más de contenido de pigmento. La torta de prensado se mezcló a mano con una espátula; después de cinco minutos se puso completamente líquida. Se ha descubierto que la adición de polvo seco que es absorbente no habrá de aumentar el contenido de agua, y produce resultados muy satisfactorios. Sin embargo, el mezclado previo ofrece cierto problema y se necesitan agitadores provistos de cuchillas, p.ej. raquetas para mezclar piensos, con objeto de liquidar la torta de prensado en una papilla. Los tipos de hélices u otros agitadores del tipo de turbina no trabajan bien en esta etapa y tiene uno que ingeniarse para deshacer los apelonamientos de la torta de prensado. La mezcla previa se dispersa luego más con auxilio de un homomezclador de Eppenbach, que es un turbomezclador de elevada velocidad y que posee un pequeño espacio entre el rotor de la turbina y el estator. Marcha a unas 3600 revoluciones por minuto. Hay bastante con unos 15 minutos, pero en algunas ocasiones puede llegarse a los 30 minutos. Un mezclador con motor de 5 HP dispersa satisfactoriamente una torta de 500 libras en un tambor de capacidad de 55 a 60 galones. (Tambor de cabeza abierta). El ingrediente activo en el polvo seco de Duponol ME es el mismo que el de la pasta de Duponol WA, esto es el sulfato industrial de sodio-laurilo.

La papilla homogeneizada se hace pasar por un molino coloidal para completar la dispersión y la desfloculación. También trabaja satisfactoriamente un molino de guijarros para completar la desfloculación y dispersión del pigmento. Una molienda de 24 horas dos a 48 horas da un resultado satisfactorio.



222333

Ejemplo 4

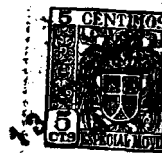
59 partes de la emulsión fijadora del ejemplo 2, 26,25 partes de la dispersión acuosa del pigmento de ftalocianina del ejemplo 3, 2,9 partes de latex al 60 % de policloropreno, 3,9 partes de aceite de pino y 7,95 partes de agua se mezclan y homogeneizan para formar un concentrado de color. Pueden emplearse otros pigmentos en lugar del azul de ftalocianina, según se ha descrito antes en el ejemplo 1 y en otros lugares de esta memoria.

10 Fijadores de la resina polimerizada de la emulsión

Si el fijador o aglutinador de la resina es "emulsión polimerizada" o emulsión agregada, pueden lograrse ventajas en los fijadores o aglutinadores solidificantes más enérgicos, una tenacidad aumentada y mejores propiedades activas de las estampaciones obtenidas.

15 Ejemplo 5

Un fijador de emulsión agregada se prepara de la disolución de mezcla resínica del ejemplo 2 según este ejemplo 2, pero con los siguientes cambios: se restan 3,58 partes del agua agregada y se añaden 3,58 partes de una disolución de peróxido de hidrógeno al 30 % en volumen a la emulsión en la fase subsiguiente en que se agrega la disolución de hidróxido amónico, pero antes de que se agregue la disolución de carbometilcelulosa sódica. El peróxido de hidrógeno se agrega en porciones mientras se agita ligeramente la emulsión. La adición del peróxido de hidrógeno puede realizarse durante un periodo de 2 a 12 horas. La disolución de carboximetilcelulosa sódica se agrega después que se ha terminado el proceso de agregación de la emulsión.



222398

Ejemplo 6

Se obtiene un concentrado de color del producto del ejemplo 5, preparando primeramente una molturación de pigmento con 1359 partes de rojo de pigmento de Naphthol AS, 2000 partes de la disolución de mezcla resínica del ejemplo 2, 1179 partes de xilol y 136 partes de mezcla de agente humectador constituida por un tercio de alcohol de poliéter alquil-arílico, un tercio de naftenato de cinc y un tercio de lecitina de soja. Se prepara un concentrado de color mezclando 59 partes de la emulsión del ejemplo 5, 2,9 partes de latex de policloropreno al 60 % en volumen, 12 partes de agua, 15 partes de xilol y agregando poco a poco y agitando convenientemente, una mezcla de 30,2 partes de la molturación de pigmento rojo aquí descrito y 0,9 partes de una sal sódica de sulfonato de poliéter arílico alquilado como agente emulsionador. La molturación de pigmento se emulsiona de este modo en la emulsión del fijador. El producto resultante se homogeneiza haciéndole pasar por un molino coloidal. La molienda de pigmento puede prepararse en un molino de puntas de 3 rodillos.

20 Ejemplo 7

5,90 partes de la emulsión del ejemplo 5, 47,05 partes de la disolución acuosa al 3 % de metilcelulosa de 4000 cps, 47,05 partes de agua se mezclan y homogeneizan. Agitando con un buen mezclador, análogo al homomezclador Eppenbach, se agitan 100 partes de espíritu mineral en la emulsión anterior en porciones. Los espíritus minerales empleados en este ejemplo tienen un volumen de 0,1515 galones por libra, un punto de inflamación de 102 F, un coeficiente de Kauri-butanol de 44 a 46 y se venden por la American Mineral Spirits Company con el nom-

222398



bre comercial de Amsco Mineral Spirits 46.

Ejemplo 8

5 Para obtener una pasta extensora de estampación simi-
lar al ejemplo 7, pero en la que se cambia la relación volumé-
trica del disolvente respecto a la fase acuosa para producir
un porcentaje inferior del disolvente: 23,563 partes de una
disolución al 3 % de metilcelulosa en agua, utilizando una
metilcelulosa de 4000 cps., 23,563 partes de agua y 2,874 par-
tes de emulsión concentrada de resina del ejemplo 5 se mezclan
10 y se agregan 45,710 partes de espíritu mineral del ejemplo 7,
del modo descrito en este ejemplo 7. La emulsión resultante es
algo menos viscosa que el producto del ejemplo 7. La emulsión
extensora lleva aproximadamente 0,739 % de metilcelulosa,
48,499 % de agua, 47,759 % de disolvente y 3,003 % de emulsión
15 resínica concentrada reforzadora.

Ejemplo 9 - Pasta extensora exenta de resina

En 49,250 partes de agua se disuelven 0,750 partes de
metilcelulosa de 4000 cps de alta viscosidad. Se agregan 50
partes de espíritu mineral del ejemplo 7 en porciones progre-
20 sivas y agitando convenientemente. Se obtiene una pasta visco-
sa de estampación.

Ejemplo 10 - La pasta extensora de estampación del ejemplo 7 en
que la mitad de la metilcelulosa se sustituye por
agua

25 0,353 partes de metilcelulosa de alta viscosidad de
4000 cps. se disuelven en 46,773 partes de agua, obteniendo una
disolución de metilcelulosa al 0,75 %. Esta se mezcla con una
emulsión concentrada de resina del tipo aceite en agua del
ejemplo 5, tomando 2,874 partes de esta última. Se agita el
30 producto resultante y se agregan poco a poco y agitando 50 par-



222398

tes de espíritu mineral del ejemplo 7. La pasta resultante de
 estampación es similar a la del ejemplo 7, a excepción de un
 contenido menor en 50 % de metilcelulosa de elevada viscosidad,
 siendo consiguientemente su fase acuosa y la emulsión de me-
 5 nor viscosidad, el producto es una emulsión viscosa fluida
 con buenas propiedades para la estampación.

Otras composiciones con diversas relaciones de los in-
 gredientes pueden utilizarse para los extensores. En el si-
 guiente cuadro se señalan las proporciones en peso de los di-
 10 versos ingredientes, presuponiendo que el contenido de agua
 es de 100 partes. En estos ejemplos pueden utilizarse emulsio-
 nes resínicas reforzadoras, y estas emulsiones no se incluyen
 en el cálculo y el análisis siguiente se funda en la parte re-
 sidual:

15	<u>Disolvente</u>	<u>Eter celulosa alta viscosidad</u>	<u>Otros ingredientes</u>
	107,712	1,523	- - -
	62,694	0,887	- - -
	98,476	1,524	- - -
20	101,523	1,523	- - -
	84,388	1,266	0,938 Duponol ME
	83,604	1,254	0,929 " "
	92,813	1,524	- - -
	100,756	0,756	- - -
25	83,291	1,249	0,925 Duponol ME & 1,426 Aerotex M-3 seco
	82,655	1,240	0,918 Duponol ME & 4,545 Aerotex M-3 seco
	106,900	0,754	- - -
30	107,304	1,138	- - -
	104,480	1,477	- - -
	103,713	0,732	- - -
	103,092	1,522	- - -
	89,744	1,522	- - -
35	80,569	1,246	0,562 Duponol ME
	76,740	1,260	0,536 " "
	87,418	1,236	0,583 " "
	53,122	0,750	0,472 " "
	97,944	1,469	0,392 " "



222398

Ejemplo 11 - Fórmula esquemática para una emulsión concentrada de resina

En este ejemplo se señala una fórmula esquemática para preparar una disolución concentrada de resina conveniente para el presente invento. También se señalan ejemplos de resina que pueden emplearse con éxito en esta fórmula esquemática.

	Mezcla de resina del ejemplo 2.....	41,84 %
	Secantes, según se indican después.....	0,63 %
	Aceite de pino.....	0,46 %
10	Disolución acuosa al 10 % de Duponol ME...	12,11 %
	Disolución acuosa al 20 % de caseína según se indica después.....	20,58 %
	Mezcla de amoniaco con concentración al 50 % y 50 % de agua.....	5,40 %
15	Disolución de metilcelulosa de baja viscosidad, según se indica después.	15,44 %
	Peróxido de hidrógeno al 30 %.....	<u>3,54 %</u>
		100,00 %

Contenido de 28-29 % de no volátil

Mezcla secante para fórmula esquemática

20	Naftenato de plomo	24% metal contenido sol.	200 partes en peso
	Naftenato de cobalto	6% " " "	25 " " "
	Naftenato de cinc	6% " " "	30 " " "

Disolución de caseína para fórmula esquemática

	Caseína seca	7,75 partes en peso (Protovac 8.397, Borden Co.)
25	Agua	31,- " " "
	Dowicide A	0,0775 " " " (1% de la caseína) Dow Chemical Co. (un fungicida)
30	Dowicide G	0,0775 " " " (1% de la caseína) Dow Chemical Co. (un fungicida)
	Amoniaco conc.	0,1163 " " " (1-0,5% de la caseína)



222398

Disolución de metilcelulosa de baja viscosidad para fórmula esquemática

Metilcelulosa de 15 cps. 2,09 partes en peso
Agua 13,35 " " "

5 Orden de la adición en equipo emulsionador adecuado

1. Disolución resina, disol. de secante, aceite pino mezclados
2. Agregar disolución Duponol
3. Agregar disolución caseína
4. Agregar disolución amoniaco
- 10 5. Agregar peróxido de hidrógeno poco a poco
6. Agregar disolución de metilcelulosa

15 La disolución de metilcelulosa puede encontrarse presente antes de agregar el peróxido de hidrógeno. Si p.ej. la carboximetilcelulosa sódica (CMC) sustituye a la metilcelulosa, es preferible agregarla después de incorporar el peróxido de hidrógeno.

Resinas para la fórmula esquemática son convenientes entre otras:

20 Resinas A,B,C,D y E citadas en el cuadro I con el título "CUADRO DE EJEMPLOS DE RESINAS PREFERIDAS",

Resinas F y G citadas en el cuadro II titulado "CUADRO DE EJEMPLOS DE RESINAS PREFERIDAS",

y las resinas comerciales antes citadas.

25 Los disolventes utilizados en las resinas anteriores son hidrocarburos aromáticos y/o alifáticos.

Del 10 al 20 % de la disolución resínica en el ejemplo esquemático puede sustituirse por resinas de aminoaldehído que contienen 50 % de no volátiles en la mezcla de disolvente de alcoholes de hidrocarburos, p.ej.:



222388

Melmac 245-8, resina de melamina-formaldehido modificada por butilo, de Am. Cyanamid Co.

Melmac 248-8, resina de melamina-formaldehido modificada por butilo, de Am. Cyanamid Co.

5 Uformite MM 55, resina de melamina-formaldehido modificada por butilo, de Rohm & Haas Co.

Uformite MX61, resina de triazima modificada por alquilo de Rohm & Haas Co.

10 Uformite F240, resina de úrea-formaldehido modificada por alquilo, Rohm & Haas Co.

Beetle 216-8, resina de úrea-formaldehido modificada por alquilo, Am. Cyanamid Co.

Las mismas emulsiones con las resinas antes descritas pueden prepararse sin polimerizar la emulsión empleando agua en lugar del peróxido de hidrógeno en la fórmula esquemática. Tales emulsiones son por su naturaleza similares a la descrita en el ejemplo 2. En algunos casos las películas que forman pueden tener una vida más corta y la formación de la película puede tener un período mayor comparado con el producto polimerizado de la emulsión.

=====

Ejemplo 12 - Fórmula esquemática de concentrados de color pigmentario

En la fórmula esquemática para concentrados de color pigmentario prefiero yo emplear 59 partes de la emulsión resínica concentrada del ejemplo 11, 2,9 partes de latex de policloropreno, 60 % de no volátil, análogo al latex de Neopreno 601 de E.I. duPont de Nemours & Co. y pigmentos en proporciones de 7-9 % de contenido de pigmento en el concentrado de color. Los pigmentos pueden incorporarse del modo descrito en el ejemplo 4, empleando dispersiones de pigmento en agua similares a la del ejemplo 3.



222398

Si se quiere puede sustituirse en ellas por el latex de policloropreno de los ejemplos 4, 13 y 12, la emulsión resínica concentrada del ejemplo 11 u otros latex sintéticos adecuados.

5 Los siguientes pigmentos pueden emplearse con buen resultado: amarillo; amarillo de benzidina; naranja; naranja de benzidina; verde; verde de ftalocianina; azul; azul de ftalocianina; o azul de indantreno; marrón; marrón de tioíndigo; rojo; diversos pigmentos azo insolubles de los copulantes del tipo de Naphthol AS; o rojos y rosas de tioíndigo; pardo; diversos pardos azo y pardos de tina; grises y negros; negro de carbón como negros de hornos y negros de canales o chimeneas; negros de gas; negro de huesos; negro vegetal; diversos negros y grises de tina.

15 Las 59 partes de emulsión concentrada contienen aproximadamente 12,3 partes de sólidos de resina, 2,4 partes de caseína, 1,2 partes de metilcelulosa de baja viscosidad, 0,7 partes de agente emulsionador y 0,09 partes de secantes.

20 En esta fórmula esquemática la relación del fijador al pigmento puede cambiarse de modo que se reduzcan los sólidos fijadores y se aumenten los sólidos pigmentos. Los concentrados de color con un contenido de pigmento superior al 22 % y el contenido de emulsión resínica concentrada hasta 30-40 % pueden convenir para muchas aplicaciones.

25 El empleo de resinas amino-aldehídicas favorece la formación de películas resínicas resistentes al calor y también favorece la insolubilización de los coloides protectores.

El rosa de tioíndigo, mencionado anteriormente posee un índice de color nº 1211 y número 910 de Schultz.



222398

Ejemplo 13 - Impregnación de pigmento

A causa de la solidez a la luz de los pigmentos y caso de que se apliquen, para obtener efectos sólidos de color, la impregnación con pigmentos viene a emplearse cada vez más para sustituir el tinte. Las emulsiones pigmentadas del tipo de aceite en agua del presente invento se prestan para la impregnación pigmentaria. Los concentrados de color del ejemplo 12 pueden diluirse con agua hasta la intensidad de color deseada. Si se requiere mayor viscosidad, puede diluirse con agua una mezcla de concentrado de color y alguna pasta extensora y clara de estampación. En algunos casos es conveniente agregar coloides protectores solubles en agua para aumentar la viscosidad de la disolución impregnadora. Ejemplos son la metilcelulosa de alta viscosidad, la carboximetilcelulosa sódica de alta viscosidad, el alginato de sodio o amonio entre otros.

Caso de que puedan tolerarse viscosidades bajas, puede reducirse la cantidad de coloide protector en la emulsión de fijador y concentrado de color, con lo que se aumenta la resistencia al lavado.

Existen dos dificultades para la divulgación de la impregnación por pigmentos. Uno es "el crocking". Las emulsiones de fijador como se han formulado arriba presentan muy poco crocking y pueden considerarse como prácticamente carentes de crocking para muchas aplicaciones, suprimiéndose de este modo este inconveniente de la impregnación por pigmentos. La segunda dificultad viene representada por el fenómeno llamado migración del pigmento. Durante el periodo de secado los pigmentos migran hacia la parte caliente y producen listas y efectos desiguales de color. Si los túneles o cámaras secadoras



222398

presentan las más pequeñas diferencias en algunos parajes con relación a la temperatura, puede tener lugar la migración del pigmento. Resulta muy difícil, aun con los equipos más modernos, tener temperaturas uniformes en toda la cámara secadora.

5 Los fijadores de emulsión agregada (emulsión polimerizada) se solidifican en la emulsión y consiguientemente impiden la migración de los pigmentos. Esta ventaja particular de las nuevas emulsiones permite emplearlas con excelentes resultados en la impregnación pigmentaria para producir efectos sólidos de

10 color con los pigmentos. La presencia de pastas extensoras claras de estampación del presente invento y el de la patente norteamericana nº 2,637,705, como parte del líquido impregnador, favorecen también la reducción de la migración de los pigmentos.

15 Ejemplo 14 - Agentes reductores del "crocking"

En los anteriores ejemplos se emplea latex de neopreno como agente reductor del crocking. Hemos descubierto que se logra una reducción satisfactoria del crocking empleando cementos de neopreno (disoluciones disolventes), emulsiones de

20 poliestireno, vistanex (polímeros lineales de isobutileno), polímeros de cloruro de vinilo, copolímeros de acrilonitrilo y mezclas de los dos polímeros últimamente citados. Uno de los copolímeros de acrilonitrilo que pueden emplearse como agente anticrocking son los copolímeros de acrilonitrilo-buta-

25 dieno conocidos también como Hycara. En los concentrados de color puedo emplear desde 0,1 % a 2 % de sólidos agentes reductores del crocking. En algunos casos el aumento en el contenido de la emulsión resínica concentrada puede suprimir la necesidad de emplear un agente especial para reducción del

30 crocking.



222398

La emulsión concentrada de fijador-resina puede aumentarse p.ej. hasta unos 62 % en peso calculado por el total de la composición concentrada de color.

=====

El método de preparar concentrados de color en emulsión resínica descrito en la solicitud nuestra simultánea nº 352958 puede también utilizarse en combinación con las resinas alquídicas del pentaeritritol del presente invento. Los siguientes ejemplos ilustran este punto:

Ejemplo 15

Ejemplo esquemático de dispersión de pigmento en agua:

	<u>Partes en peso</u>
Pigmento (azul de ftalocianina, base seca).....	16,817
Agua.....	56,9937
Duponol ME.....	3,027
15 Nekal A (sulfonato propilado de naftaleno).....	0,336
*Disolución de Duponol-caseína.....	1,488
Metilcelulosa seca 15 cps.....	0,841
Antiespumante.....	0,420
20 Espiritu mineral (46 Mineral Spiritu Amsco)....	4,204
**Disolución de caseína a 18 %.....	5,930
	<u>100,000</u>
<u>*Disolución de Duponol-caseína</u>	
Agua.....	75,86
25 Protovac 8397 (caseinato amónico The Borden Company).....	11,39
Dowicide A (o-fenilfenato sódico The Dow Chemical Co.).....	0,11
Dowicide G (pentaclorofenato sódico The Dow Chemical Co.).....	0,11
30 Amoniaco.....	0,17
Duponol WAQ.....	12,33
Antiespumante.....	0,03
	<u>100,00</u>
<u>**Disolución de caseína al 18 %</u>	
35 Protovac 8397.....	18,00
Agua.....	79,39
Dowicide A.....	0,18
Dowicide G.....	0,18
Amoniaco.....	1,50
40 ***Secuestreno ST.....	0,75
	<u>100,00</u>



222398

* * * Secuestreno ST

80 % de ácido activo de etileno-diamino-tetra-acético, sal de sodio; Alrose Chemical Company.

Ejemplos 16, 17, 18 y 19

5 Ejemplos esquemáticos del método de preparación:

En los ejemplos 16 a 19 se efectuó la siguiente mezcla resínica para formar la fase aceite:

	<u>Partes en peso</u>
10 Resina 50 % contenido no volátil en xilol (p.ej. resina de Resin de resin A)...	88,8
Resina de melamina modificada por butilo (p.ej. melmac 245-8 de American Cyanamid Co.) 50 % no volátil, (30% alcohol butílico y 20% xilol)...	9,8
* Mezcla secante.....	<u>1,4</u>
15	100,0

	<u>Partes en peso</u>
* Mezcla secante	
Secante de naftenato de plomo 24% contenido metal	64,00
" " " " cobalto 6% " "	15,30
" " " " cinc 8% " "	<u>20,70</u>
20	100,00

	<u>Ejemplo</u> <u>16</u>	<u>Ejemplo</u> <u>17</u>	<u>Ejemplo</u> <u>18</u>	<u>Ejemplo</u> <u>19</u>
Papilla azul ftalocianina de ejemplo 15	76,50	79,51	77,62	80,76
25 Dispersión acuosa Acrawax C (dispersión poliamida en agua preparada por Glyco Products Co. Inc.)	0,23	0,23	0,23	0,23
30 Disolución 18% caseína (descrita en ejemplo 15)	2,81	2,92	2,85	2,96
Mezcla resina (fase aceite)	14,79	15,38	15,02	15,61
Disolución 10% Duponol	4,21	<u>(seco) 0,44</u>	4,28	<u>(seco) 0,44</u>
35 50% papilla de metilcelulosa 15 cps (baja viscosidad) en espíritu mineral	<u>1.46</u>	<u>1.52</u>	----	----
	100,00	100,00	100,00	100,00



222398

Ejemplo 16 - Preparación

Se mezcla la fase agua y la papilla de metilcelulosa en agitador de turbina cerrado de alta velocidad, análogo al homomezclador Eppenbach; se agrega la mezcla de resina (fase aceite) poco a poco agitando continuamente. El concentrado resultante de color posee aproximadamente 12,86 % de contenido pigmentario.

Ejemplo 17 - Preparación

Después de mezclar previamente la fase agua, se añade la papilla de metilcelulosa 15 cps. al 50 % (baja viscosidad) en espíritu mineral y luego la mezcla de resina (fase aceite). En este ejemplo téngase en cuenta que se empleó Duponol ME seco. El concentrado resultante de color tiene aproximadamente 13,3 % de contenido pigmentario.

Ejemplo 18 - Preparación

En un mezclador cerrado de turbina se incorpora a la mezcla resínica (fase aceite) la disolución acuosa al 10 % de Duponol ME. A esta fase aceite que contiene la disolución Duponol dispersa en ella, se agrega una mezcla de la papilla azul, Acrawax C y 18 % de disolución de caseína en porciones sucesivas agitando enérgicamente en el mezclador cerrado de turbina. El concentrado resultante de color tiene aproximadamente 13,05 % de contenido pigmentario.

Ejemplo 19 - Preparación

En el mezclador se prepara la fase aceite y agitando se agrega el Duponol seco para dispersar el último en la primera y a esta fase aceite se agrega una mezcla premezclada de papilla azul, dispersión de Acrawax C y la disolución al 18 % de caseína en porciones sucesivas agitando enérgicamente y em-



222398

pleando un mezclador cerrado de turbina. El concentrado resultante de color posee aproximadamente 13,58% de contenido pigmentario.

5 En los ejemplos 16 y 17 la fase aceite se agrega a la fase agua; en los ejemplos 18 y 19 la fase agua se agrega a la fase aceite. En los ejemplos 17 y 19 se utiliza Duponol seco mientras que en los ejemplos 16 y 18 se utiliza disolución acuosa de Duponol.

10 Ejemplo 20 - Fórmula esquemática para concentrados de color con elevado contenido resínico

Papilla azul de ftalocianina del ejemplo 15.....	58,27 partes
Mezcla resínica (fase aceite) de ejemplos 16 a 19	28,57 partes
Duponol WAQ.....	2,71 partes
Disolución 18 % caseína de ejemplo 15.....	10,45 partes
	100,00 partes

15 La disolución de caseína se agrega a la papilla azul, se añade el Duponol WAQ y se mezclan estos tres ingredientes. Se incorpora la mezcla de resina agregándola poco a poco en porciones a la fase agua agitando constantemente y empleando un agitador de mucha velocidad del tipo de turbina cerrada. Se hace pasar el producto por un molino coloidal. El producto resultante tiene aproximadamente 9,8 % de contenido pigmentario y un contenido de resina mucho más elevado por libra de pigmento seco que los productos de los ejemplos 16 a 19. En este ejemplo pueden utilizarse pigmentos distintos a los citados en esta memoria o las resinas pueden sustituirse por otras.

20 Ejemplo 21 - Fórmula esquemática con diversos pigmentos:

25 En este ejemplo se presenta cierto número de pigmentos en fórmulas de concentrado de color. Todos los pigmentos se convirtieron primeramente en dispersión acuosa incorporando los



222398

siguientes aditamentos en las proporciones dadas a sus mezclas de agua y pigmento, p.ej. a las tortas de prensado adquiribles en el comercio.

	<u>Ingrediente</u>	<u>Cantidad a agregar</u>
5	Duponol ME	18,00% de contenido pigmentario
	Nekal A	2,00% " " "
	Disolución Duponol-caseina de ejemplo 15	8,85% " " "
10	Papilla 50% metilcelulosa 15 cps. en espíritu mineral de ejemplo 15	10,00% " " "
	Disolución 18% caseina de ejemplo 15	35,00 a 41,00% " "
	Espíritu mineral	20,00% " "

Antiespumante cuanto se requiera

15 Al efectuar los concentrados de color de emulsión resínica partiendo de estas papillas pigmentarias se agregó además un agente emulsionante a la fase agua en la proporción de próximamente 6 % de los sólidos de la resina, empleando adiciones de metilcelulosa 15 cps. y caseina como coloide protector. Los contenidos de pigmento y los contenidos de resina de los concentrados de color se indican en el siguiente cuadro:

Ejemplo Nº	Contenido pigmento en 100 partes de concentrado de color	Contenido sólidos resinas en 100 partes de concentrado de color
	<u>Partes</u>	<u>Partes</u>
25	21-A verde de ftalocianina	15,6 / 10,2
30	21-B amarillo benzidina	12,5 / 8,5
	21-C pardo tioíndigo	8,6 / 10,4
	21-D marrón tioíndigo	11,8 / 8,5
	21-E azul dianisidina	12,3 / 7,6



222398

Ejemplo Nº	Contenido pig- mento en 100 partes de concentrado de color	Contenido sólidos resinas en 100 partes de concentrado de color
	<u>Partes</u>	<u>Partes</u>
5 21-F amarillo óxido hierro (artificial)	20,8	10,4
10 21-G pardo óxido hierro (artificial)	20,8	10,4
21-H negro carbón horno	10,4	10,5
21-I blanco bióxido titanio	38,7	12,5

El método empleado fué el de "fase aceite a fase agua".
 Los agentes superficialmente activos en estas composi-
 15 ciones fueron del orden de 2,1 % a 7 %, el contenido de casei-
 na seca de 1,2 % a 2,7 % y el contenido de metilcelulosa seca
 de 0,6 % a 2,1 %. Los porcentajes se calcularon sobre el peso
 total de los concentrados de color.

En los ejemplos 16 a 21 la expresión "fase agua" se
 20 entiende que comprende la papilla de pigmento en agua. En es-
 tos ejemplos la emulsión de resina se prepara in situ en pre-
 sencia de la papilla de pigmento. Esta papilla de pigmento es
 la dispersión acuosa del pigmento desfloculado en agua.

=====

Las resinas descritas y reivindicadas en algunas de mis
 25 anteriores solicitudes de patente poseen excelente resistencia
 a los álcalis y al jabón. Las películas de resinas alquídicas
 modificadas por aceite, p.ej. las que contienen anhídrido ftá-
 lico, no resisten a los álcalis y al jabón ni tampoco a los
 disolventes de limpieza en seco satisfactoriamente, p.ej. el
 30 percloroetileno. He descubierto que mientras las resinas alquí-
 dicas del tipo de éster de pentaeritritol, que contienen áci-



22398

dos grasos poliinsaturados, poseen resistencia algo mejorada a los álcalis y al jabón, las resinas correspondientes del tipo de ester de glicerina no satisfacen como tales los requisitos para servir de fijadores de pigmentos en la decoración de artículos textiles. Sin embargo, si las resinas alquídicas de pentaeritritol del presente invento se emplean en unión con resinas de amino-aldehído se mejoran sus características y pueden utilizarse del modo aquí descrito. La polimerización de la emulsión como queda aquí descrita mejora también la resistencia química de las resinas alquídicas de pentaeritritol.

Los colores del presente invento de emulsión resínica pigmentada para decorar artículos textiles, si se emplean en las proporciones aquí descritas y reivindicadas, proporcionarán artículos textiles decorados (teñidos) continua o discontinuamente, que resistirán el lavado en máquinas lavadoras o por restregado en una tabla de lavar o por fricción a mano, siempre que se hayan fijado de modo adecuado. Por consiguiente resistirán la limpieza en seco en condiciones rigurosas de abrasión en los procedimientos comerciales de limpieza en seco con fluidos, p.ej. el percloroetileno, se limpian en seco y atacan fuertemente. La fijación correcta de los artículos textiles decorados por color bien se prepare por estampación o por tinte de impregnación, requiere métodos y equipos ordinarios utilizados en las instalaciones textiles para la fijación de sus artículos decorados con pigmento unidos con resina.

Para que se comprenda completamente el objeto de la mejora del presente invento recordaré el hecho conocido de que los depósitos de película más pesada presentan mayor resistencia a los productos químicos que los depósitos de pelí-



222388

5 cula más delgada. Por ejemplo cuando se aplica un barniz claro mediante un aplicador de película sobre placas de cristal o de acero, depositando el aplicador una película húmeda de un espesor de 1,5 milésima de pulgada y en otro caso se aplica el mismo barniz con un aplicador de película depositando una película húmeda con espesor de 3 milésimas de pulgada, la resistencia a los álcalis en una disolución al 2 % de hidróxido sódico, puede diferenciarse cuando más en 30 minutos para el depósito de película más fina y 4 ó 5 horas o más para el depósito de película más pesada. En el estampado textil el espesor de los depósitos es del orden de 1/10 de una milésima de pulgada y, sin embargo, se logra la resistencia antes descrita.

10

-oooOooo-



222398

N O T A

=====

La presente patente de invención comprende las siguientes reivindicaciones:

1.- Mejoras en la obtención de emulsiones transparentes y pigmentadas de resinas de aceite-en-agua conteniendo

5 resinas pentaeritritol-alquílicas, caracterizadas porque se emplea una composición de color pigmentario para teñir los artículos textiles de emulsión resínica de aceite-en-agua, la cual comprende: agua, entre unos 4,5 % y unos 31 % de un fijador emulsionado de la resina, entre unos 0,18 % y 20,16 % de

10 un agente emulsionador seleccionado entre la clase constituida por jabones de ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos de polietileno-glicol, sales cuaternarias de amonio, sulfatos de alcohol graso, productos de condensación del óxido polietilénico, ésteres polimerizados de glicol y sales sódicas de sulfonatos orgánicos; entre unos 0,075 % y 4,34 % de un coloide

15 protector elegido de la clase constituida por caseína, caseinato amónico, metilcelulosa, carboximetilcelulosa sódica, goma tragacanto, dextrina, fécula, acrilato sódico, metacrilato sódico, hidroxietilcelulosa soluble en agua y soluble en álcali, goma de algarroba, sales solubles en agua del adducto maleico de estireno y alginatos; entre unos 7 % y 22 % de un pigmento disperso que es un miembro de la clase constituida

20 por pigmentos de ftalocianina, pigmentos azo insolubles, pigmentos de tina y negros de carbón, comprendiendo el citado fijador de la resina un éster de alcohol polihídrico que es una resina alquílica de pentaeritritol en estado de emulsión polimerizada, siendo los vehículos sólidos de la emulsión sensi-

25



222398

bles a la acción del aire cuando se los expone en capa delgada de una película húmeda con el espesor de 0,0015" hasta 0,003", que forma una película sólida coherente inmediatamente después de desmulsionar la emulsión lográndose la formación

5 de la indicada película sólida dentro de un período contenido entre un par de segundos a una hora, poseyendo los ésteres de alcohol polihídrico sólido, que forman la fase dispersa de la emulsión, un contenido de oxígeno que no debe ser superior al contenido de oxígeno de los ésteres de alcohol polihídrico no

10 emulsionados en más de 2,8 %, siendo estos porcentos en peso y calculados a base de la composición total y siendo la citada composición de color pigmentario viscosa y adecuada como concentrado de color que puede diluirse con emulsiones pastosas de estampación para extender claramente los colores y formar

15 la intensidad requerida de matiz cuando se emplea para la estampación textil dicha resina alquídica de pentaeritritol que contiene (a) como componente de alcohol polihídrico 50 a 100 % de pentaeritritol, calculado a base del total de dicho alcohol polihídrico, (b) un ácido polibásico, y (c) un ácido

20 graso polinsaturado no siendo este último componente en cantidad superior al 65 % de la indicada resina alquídica y siendo la cantidad mínima de dicho ácido graso suficiente para producir cuando se esterifica, por lo menos el 50 % de la cantidad total de la citada resina alquídica.

25 2.- Mejoras caracterizadas porque para la obtención de material de recubrimiento constituido por una emulsión del tipo aceite-en-agua exenta de pigmento, la fase dispersa comprende un éster de alcohol polihídrico que es una resina alquídica de pentaeritritol existente en estado sólido en la



222398

emulsión acuosa, siendo los sólidos vehículos de la emulsión sensibles a la acción del aire cuando se los expone en capa delgada de una película húmeda con un espesor de 0,0015" a 0,003" que forma una película sólida coherente inmediatamente que la emulsión se desmulsifica lográndose la formación de dicha película sólida dentro de un período contenido entre un par de segundos y una hora, formando los ésteres sólidos de alcohol polihídrico la fase dispersa de la emulsión con un contenido de oxígeno que no debe ser superior al contenido de oxígeno de los ésteres de alcohol polihídrico sin emulsionar, en una cantidad superior a 2,8 %, siendo el contenido de la fase dispersa de los vehículos sólidos del orden de 10 % a 70 % a base del peso total de agua y de constituyentes sólidos vehículos del material de recubrimiento superficial con emulsión, comprendiendo este material de recubrimiento superficial o de emulsión también un agente emulsionador seleccionado de la clase constituida por jabones de ácidos grasos ésteres de ácido graso de polietileno-glicoles, sales cuaternarias de amonio, sulfatos de alcohol graso, productos de condensación de óxidos de polietileno, ésteres polimerizados de glicol y sales sódicas de sulfonatos orgánicos, en una proporción aproximada entre 0,2 % y 4,2 % calculada por la indicada emulsión de aceite-en-agua, y un coloide protector seleccionado de la clase constituida por caseína, caseinato amónico, metilcelulosa, carboximetilcelulosa sódica, goma tragacanto, dextrina, fécula, acrilato sódico, metacrilato sódico, hidroxietilcelulosa soluble en agua y soluble en álcalis, goma de algarroba, sales solubles en agua del adducto maleico de estireno y alginatos en una proporción aproximada entre 0,25 % y 7 % a base



222398

de la indicada emulsión de aceite en agua; conteniendo la indicada resina alquídica de pentaeritritol (a) como componente alcohólico polihídrico 50 a 100 % de un pentaeritritol calculado a base del total de dicho alcohol polihídrico, (b) un ácido polibásico y (c) un ácido graso poliinsaturado el cual último componente no es superior al 55 % de la resina alquídica citada, siendo la cantidad mínima de ácido graso suficiente para producir, cuando se esterifica, por lo menos el 50 % de la cantidad total de la citada resina alquídica.

3.- Mejoras, caracterizadas por una emulsión resínica de aceite-en-agua, la cual comprende agua, entre unos 4,5% y unos 31 % de un aglutinante o fijador resínico emulsionado, entre unos 0,18 % y 2,16 % de un agente emulsionador seleccionado de la clase constituida por jabones de ácidos grasos, ésteres de ácido graso de polietileno-glicoles, sales cuaternarias de amonio, sulfatos de alcohol graso, productos de condensación y óxidos polietilénicos, ésteres polimerizados de glicol y sales sódicas de sulfonatos orgánicos; entre unos 0,075 % y 4,3 % de un coloide protector seleccionado de la clase constituida por caseína, caseinato amónico, metilcelulosa, carboximetilcelulosa sódica, goma tragacanto, dextrina, fécula, acrilato sódico, metacrilato sódico, hidroxietilcelulosa soluble en agua y soluble en álcalis, goma de algarroba, sales solubles en agua del aducto maleico de estireno y alginatos; entre unos 7 % y 22 % de un pigmento disperso que es un miembro de la clase constituida por pigmentos de ftalocianina, pigmentos azo insolubles, pigmentos de tina y negros de carbón, comprendiendo el indicado fijador emulsionado de la resina una resina alquídica de pentaeritritol que como alcohol



222398

5 polihídrico contiene (a) 50 a 100 % de pentaeritritol calcula-
do por la totalidad de alcohol polihídrico, (b) un ácido poli-
básico y (c) un ácido graso poliinsaturado, el cual último
componente no se encuentra en cantidad superior a 65 % de la
citada resina alquídica, siendo la cantidad mínima de dicho
ácido graso tal que, cuando se esterifica produzca al menos
el 50 % de la cantidad total de la citada resina alquídica y
conteniendo también el fijador de la resina emulsionada una
resina amino-aldehídica soluble en disolvente orgánico en la
10 proporción de por lo menos 5 % y no superior a 100 % calcula-
da sobre la base de la cantidad de la citada resina alquídica
presente en la composición, siendo la citada composición de
color pigmentario viscosa y adecuada para obtener un concen-
trado de color que se puede diluir con emulsiones pastosas de
15 estampación extensoras para formar la intensidad requerida de
los tonos cuando se emplea para la estampación textil.

20 4.- Mejoras, según lo reivindicado en el punto 3, ca-
racterizadas porque el componente de ácido graso de la resi-
na alquídica son los ácidos grasos del aceite de semilla de
soja.

5.- Mejoras, según lo reivindicado en el punto 3, ca-
racterizadas porque el componente de ácido polibásico de la
resina alquídica es anhídrido ftálico.

25 6.- Mejoras, según lo reivindicado en el punto 3, ca-
racterizadas porque la resina de amino-aldehído es una resina
de melamina-formaldehído soluble en disolvente orgánico.

7.- Mejoras, según lo reivindicado en el punto 3, ca-
racterizadas porque la resina de amino-aldehído es una resina
de úrea-formaldehído soluble en disolvente orgánico.



222398

8.- Mejoras, según lo reivindicado en el punto 3, caracterizadas porque la composición contiene además de disolventes orgánicos, disolventes volátiles de hidrocarburo en la fase dispersa de la emulsión.

5 9.- Mejoras, caracterizadas porque en una tela estampada y decorada discontinuamente el color es un depósito que comprende un pigmento coloreado y un fijador resinoso polimerizado de la emulsión el cual está constituido por un éster de ácido graso poliinsaturado de un alcohol polihídrico, con-
10 teniendo dicho depósito el contenido no volátil de la composición reivindicada en el punto 1.

15 10.- Mejoras, según lo reivindicado en el punto 1, caracterizadas porque la composición de color para el estampado textil está constituida por 1 parte en volumen del concentrado de color reivindicado en el punto 3 y aproximadamente por
1 parte hasta 200 partes en volumen de una emulsión clara de pasta extensora de estampación, comprendiendo esta emulsión
20 pastosa y extensora de estampación desde 47,5 % a 56 % de agua, 0,3 % a 8 % de éster de celulosa soluble en agua y de elevada viscosidad, y 43 % a 51,5 % de disolvente de hidrocarburo inmiscible con agua, entendiéndose todos los porcentos en peso.

25 11.- Mejoras, según lo reivindicado en el punto 3, caracterizadas porque el pigmento es un pigmento disperso y defloculado en agua y sus partículas están envueltas por agua.

12.- Mejoras, según lo reivindicado en el punto 3, caracterizadas porque el pigmento es un pigmento disperso y defloculado en resina y sus partículas están envueltas por fijador o aglutinador de la resina.



222398

13.- Mejoras, según lo reivindicado en el punto 3, caracterizadas porque el agente emulsionante es un sulfato de alcohol laurílico.

5 14.- Mejoras, según lo reivindicado en el punto 1, caracterizadas porque para el teñido de telas mediante raqueta y decorado continuo el color es un depósito que comprende un pigmento coloreado y un fijador resinoso polimerizado de la emulsión, el cual está constituido por un éster de ácido graso poliinsaturado de un alcohol polihídrico, comprendiendo el 10 indicado depósito el contenido no volátil de la composición reivindicada en el punto 1.

15 15.- Mejoras, según lo reivindicado en el punto 3, caracterizadas porque para decorado de materiales textiles el pigmento es un pigmento disperso defloculado en agua y sus partículas están envueltas por agua y en la composición se contiene aproximadamente 20 % de agente dispersor del pigmento calculado por el contenido de pigmento seco.

20 16.- Mejoras, según lo reivindicado en el punto 3, caracterizadas porque el pigmento es un pigmento disperso defloculado en agua y sus partículas están envueltas por agua, conteniéndose en la composición aproximadamente 20 % de agente dispersor del pigmento calculado por el contenido de pigmento seco y comprendiendo dicho agente dispersor del pigmento un sulfato de alcohol laurílico.

25 17.- Mejoras, caracterizadas porque en la primera fase se prepara un componente de papilla de pigmento que contiene pigmentos, agentes dispersores del pigmento y agua, agentes emulsionadores incorporados a dicho componente de papilla pigmentaria, y en una fase siguiente la emulsificación de la re-



222398

5 aina en el componente de papilla pigmentaria, formando de este modo una emulsión de resina-en-agua en presencia del pigmento desfloculado in situ, comprendiendo el componente resínico una resina alquídica de pentaeritritol en estado emulsificado y conteniendo la indicada resina alquídica de pentaeritritol (a) como componente de alcohol polihídrico 50 a 100 % de un pentaeritritol calculado por el total de dicho alcohol polihídrico, (b) un ácido polibásico y (c) un ácido graso poliinsaturado, este último componente en cantidad no superior al 65 %
10 de la resina alquídica citada.

18.- Mejoras, según lo reivindicado en el punto 17, caracterizadas porque se encuentran coloides protectores presentes en la papilla de pigmento durante la emulsificación.

15 19.- Mejoras, según lo reivindicado en el punto 17, caracterizadas porque la emulsificación se realiza de modo que la fase de resina se agrega al pigmento que contiene la fase agua aumentando progresivamente mientras se agita energícamente.

20 20.- Mejoras, según lo reivindicado en el punto 17, caracterizadas porque el contenido de pigmento oscila entre 4,5 % y 40 %, el contenido de resina oscila entre 6 % y 20,5 %, el contenido de coloide protector oscila entre 1 % y 5,5 % próximamente y el contenido de agente superficialmente activo oscila entre próximamente 1,6 % y 7,5 %, entendiéndose todos
25 los porcentos en peso y calculándose a base del peso total del producto.

21.- Mejoras en la obtención de emulsiones transparentes y pigmentadas de resinas de aceite-en-agua conteniendo resinas pentaeritritol-alquídicas.



222398

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva.

Consta esta memoria de cincuenta y nueve hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 13 JUN. 1955