

PATENTE DE INVENCION

Le A 7349-Sp.

287863

287863

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para el estampado, teñi
do e impregnado de textiles".

Solicitante:

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad
alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Ale-
mania.

Ya se conoce el emplear dispersiones
acuosas de polimerizados de alta molecularidad
o polimerizados mixtos para la estampación o
teñido de textiles con pigmentos o para impreg
nar.

5.

287863

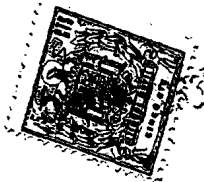


- Estampados, teñidos e impregnaciones, con solidez al lavado y al frote especialmente buenas, se obtienen si el polimerizado que sirve como medio de unión contiene grupos reactivos que permitan una reticulación de la película del polimerizado sobre el substrato. Tales agrupaciones "reactivas" pueden ser, por ejemplo, grupos carboxílicos, grupos carbonamídicos átomos de cloro, grupos de aldehído o similares
- 5.
10. que, con reticuladores polifuncionales agregados, por ejemplo polimeros básicos solubles en agua, resinas de úrea o melamina-formaldehído, puedan reaccionar sobre el tejido y de esta manera logren que la película de polimerizado se
15. reticule y por lo tanto sea insoluble.

- Especialmente ventajosas con respecto a la consistencia de las pastas de estampación, flotas de teñido e impregnación antes de la elaboración, son aquellas agrupaciones en el polimerizado que, sin la adición de reticuladores especiales (compuestos polifuncionales), con un ulterior tratamiento adecuado del tejido estampado, teñido o impregnado, logren una reticulación del polimerizado sobre el substrato.
- 20.

- Tales polimerizados "autoreticulables" contienen ya polimerizados por ejemplo compuestos de N-metilol-éter o aminometileno terc. del amida acrílica o metacrílica. Estos grupos "reactivos" de estos polimerizados se pueden disociar bajo los efectos de calor y/o catalizado
- 25.
- 30.

287863



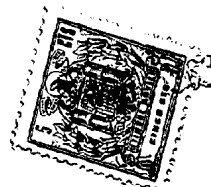
- 3 -

res ácidos, transformándose los polimerizados -
sobre el substrato, tejido, etc. en productos in
solubles reticulados. De esta manera se mejora -
considerablemente la "solidez" de los tejidos es

5. tampados o impregnados.

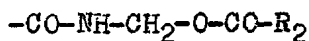
- Las dispersiones de estos polimeriza -
dos mixtos mencionados, aptos para la autoreticu -
lación, precisan sin embargo de mejoras para -
ciertos campos de aplicación especiales. Las dis
10. persiones o soluciones de polimerizados con gru
pos metilólicos libres se pueden por ejemplo re
ticular ya lentamente a temperatura de ambiente
durante su almacenamiento y de esta manera hacer
se inservibles. Los polimerizados con grupos de
15. éter metilólico no muestran este fenómeno, pero
su temperatura de reticulación se encuentra dema
siado alta para ciertas finalidades. Por lo gene
ral se reticulan los polimerizados conocidos en
presencia de ácidos o cededores de ácidos, ya -
20. que bajo estas condiciones la reticulación se -
efectúa con más rapidez y a temperaturas mas ba
jas que aplicando solo calor. Para determinadas
finalidades, por ejemplo para estampar con pig -
mentos, impregnar o teñir se desean sin embargo
25. medios ligadores cuyos polimerizados, sin la adi
ción de ácidos y/o cededores de ácido, reticulen
con igual rapidez y facilidad como los polimeri
zados conocidos en presencia de estos catalizado
res. Esta exigencia se presenta por ejemplo. es
30. pecialmente cuando el tejido a estampar o a im

287363

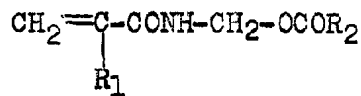


pregnar, o también un colorante simultaneamente presente, sea sensible a los efectos del ácido en exceso.

- Se ha descubierto ahora que al estam-
5. par y teñir con pigmentos, así como también al impregnar los más distintos substratos de fi - bras se obtienen revestimientos que solo se pue - den reticular sobre la base mediante calenta - miento, sin la aplicación adicional de ácidos -
10. y/o cededores de ácido, si se emplean polimeri - zados o polimerizados mixtos llevadores de agru - paciones de éter metilólico, que en el oxígeno del éter metilólico contienen agrupaciones aci - ladas de amida del ácido N-metilol-carbónico de
15. la fórmula general I

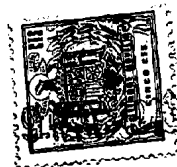


- Monomeros adecuados para la obtención de los polimerizados, o copolimerizados mencio - nados, son por ejemplo los compuestos acil-meti -
20. lólicos (éster metilólico) del amida del ácido acrílico o metacrílico de la fórmula general II



- En las fórmulas de arriba significan:
25. $R_1 = H$ o alquilo, especialmente metilo, además halógeno, especialmente Cl. $R_2CO =$ el resto aci - lico de un ácido carbónico orgánico, por ejem - plo de un ácido carbónico alifático con 2 - 20 átomos de C, un ácido carbónico cicloalifático,
30. aralifático, aromático, heterocíclico.

287863



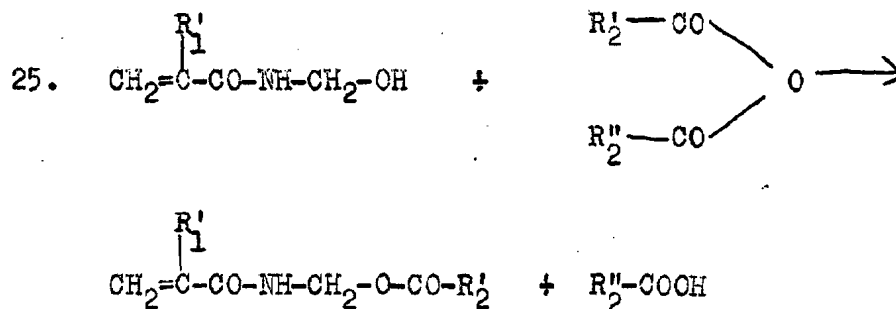
Como compuestos especiales de la clase antes mencionada sean señalados por ejemplo los siguientes: Los amidas O-acilmetilólicas del ácido acrílico, del ácido -metacrílico o ácido -

- 5. -cloroacrílico que como restos acílicos contengan aquellos del ácido acético, propiónico, trimellítico, caprónico, oleico, benzoico, ftálico, maleínico o succínico; o restos acílicos de semi-ésteres de los ácidos dicarbónicos mencionados con alcoholes monovalentes; especialmente valiosos son los derivados acílicos de las mencionadas amidas metilólicas.

Los compuestos del tipo mencionado se pueden obtener si las amidas acrílico- o metacrilo-

- 15. -N-metilólicas se reaccionan con anhídridos de ácidos.

Por ejemplo se forman en la reacción de anhídrido del ácido acético o anhídrido del ácido propiónico con ácido N-metiloacrílico o amida del ácido N-metilol-metacrílico, en presencia de aceptadores de ácido, los correspondientes compuestos acílicos en excelente rendimiento y según la ecuación siguiente:



- 30. Esto resulta sorprendente, ya que las amidas del ácido N-metilocarbónico por los áci -

287863



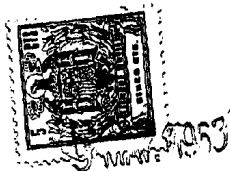
dos se transforman en los correspondientes amidas del ácido metilenobiscarbónico. Del amida del ácido N-metilolmetacrílico se forma de esta manera - muy fácilmente el amida metileno-N,N'-bis-metacrílico.

5. Para la realización del procedimiento - son especialmente adecuados los anhídridos de los ácidos monocarbónicos alifáticos, tales como al - anhídrido del ácido acético y el anhídrido del - ácido propiónico. Para la acilización se pueden - emplear además las cetonas y dicetonas. Los me - dios de acilización se emplean por lo general en exceso sobre la cantidad calculada.

15. El procedimiento se puede realizar in - troduciendo los compuestos metilólicos como tales o en forma disuelta en el anhídrido de ácido. La acilización se efectúa entonces a temperaturas - hasta unos 100°C. La obtención de los compuestos metilólicos y su acilización se puede efectuar - también según el procedimiento unirecipiente. Pa - 20. ra esta finalidad se reaccionan por ejemplo en la primera etapa el amida de ácido insaturado con formaldehído en presencia de un compuesto básico en un disolvente indiferente y en la segunda eta - 25. pa se reacciona con el anhídrido de ácido en el mismo medio de reacción.

Además, la acilización de las amidas N-metilólicas de los ácidos carbónicos α, β -olefínicamente insaturados se puede realizar mediante ha - 30. logenuros de ácido, especialmente cloruros de -

287863



- 7 -

ácidos, en presencia de medios ligadores de ácido, tal como piridina, según Schotten-Baumann.

- Los monómeros a emplear según la presente invención se pueden polimerizar por si solos o
5. en mezcla entre si, por ejemplo en substancia, en solución o en emulsión acuosa, tal y como se ha descrito en detalle en la patente española 284 713.

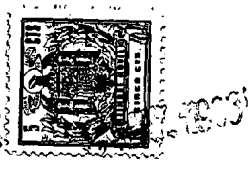
- Preferentemente se emplean sin embargo -
10. los monómeros para la obtención de polimerizados mixtos con otros monómeros olefinicamente insaturados, empleándose los monómeros mencionados en primer lugar en cantidades de aprox. 0,2 - 50, preferentemente 0,5 - 30 porcientos en peso.

15. Monómeros olefinicamente insaturados adecuados, que se pueden emplear como componentes de polimerazo mixto, son por ejemplo:

- a) los ácidos monocarbónicos α , β -olefinicamente insaturados y sus derivados, tales como -
20. las amidas acrílicas y metacrílicas, el nitrolo acrílico y metacrílico, el éster del ácido acrílico y metacrílico, especialmente aquellos con alcoholes alifáticos monovalentes saturados con 1-20 átomos de carbono, tal como los ésteres de los áci-
25. dos mencionados con alcohol metílico, etílico, propílico, isopropílico, isobutílico, hexílico, octílico, alcohol estearílico, fenol, cresol, alcohol furfurílico;

- b) Los compuestos monovinílicos aromáticos, tales como estírol, estírol α -metílico, -
- 30.

287863

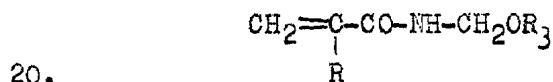


tolueno vinílico, p-cloroestirolo u otros benzo -
les vinílicos sustituidos en el núcleo;

5. c) El éster del alcohol vinílico con
ácidos carbónicos, especialmente ácidos carbóni-
cos saturados, alifáticos, bajos con 2-5 átomos
de C, tal como por ejemplo el acetato vinílico,
propionato vinílico, butirato vinílico, además
el éster del alcohol vinílico con ácidos haloge-
nohidrogénicos, tal como el cloruro vinílico, -
10. éter vinílico, tal como el éter viniletílico, -
éter vinilisobutilico, cetonas vinílicas, cloru-
ro vinilidénico;

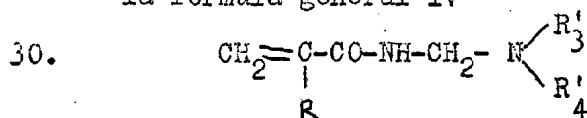
15. d) Las diolefinas conjugadas con 4-6
átomos de carbono, tal como butadieno, isopreno,
2,3-dimetilbutadieno, cloropreno;

e) El éter N-metilico del amida del -
ácido acrílico y metacrílico según la fórmula -
general III

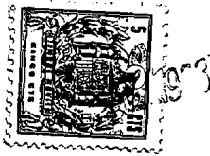


25. donde R está por hidrógeno o metilo, R₃ por al-
quilo o cicloalquilo, tal como por ejemplo, me-
tilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo,
isobutilo, ciclohexilo (vease la patente belga
539 963) así como por un resto olefinicamente
insaturado, tal como por ejemplo alilo.

f) Además las bases de Mannich del
amida del ácido acrílico y metacrílico según -
la fórmula general IV



287863



donde R tiene el mismo significado como en la fórmula III y R'₃ y R'₄ están por alquilo, cicloalquilo, aralquilo o juntos forman un resto heterocíclico, tal como el resto morfolínico.

5. Compuestos adecuados de este tipo se mencionan en la patente belga 584 600.

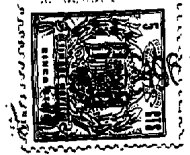
Además se pueden emplear otros monómeros olefinicamente insaturados como componentes de polimerización mixta, tales como el éster del

10. ácido maleínico, ácido fumárico o ácido crotoníco, el ácido estirosulfónico, hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos insaturados. Asimismo se pueden emplear también monómeros de efecto reticulante con varios grupos olefinicamente isaturados, no conjugados, en cantidades de aproximado 0,01 - 5, preferentemente 0,01 - 3 porcientos en peso, referido al peso del monómero total, tales como diacrilato glicólico, dimetacrilato glicólico, ácido acrílico y/o éster alilíco del -
15. ácido metacrílico, bencol divinílico, triacrilolil-perhidro-s-triacina, cianurato trialilíco o productos de sustitución de los compuestos mencionados.

Se pueden obtener tanto polimerizados

25. mixtos de dos como de un número mayor de monómeros que pertenezcan a distintas clases de compuestos. La selección de estos monómeros se efectúa según las propiedades deseadas de los polimerizados mixtos. De especial interés son los polimerizados mixtos que contienen uno o varios mono
- 30.

287863



- meros de efecto reforzador (es decir, monomeros - mediante cuya polimerización se aumenta la dureza del polimerizado mixto) y por lo menos un monomero de efecto elastificador. Como monomeros de efecto elastificador se pueden emplear diolefinas con jugadas, éster del ácido acrílico con más de dos átomos de carbono en la agrupación éster, así como éster del ácido metacrílico con más de cuatro átomos de carbono en la agrupación éster. La parte de los monomeros de efecto elastificante en la cantidad total de los monomeros asciende preferentemente a 40-90 porcientos en peso. Monomeros adecuados de efecto reforzante son por ejemplo estireol, estiroles sustituidos, nitrilo acrílico, nitrilo metacrílico, cloruro vinílico, cloruro vinilidénico, éster del ácido acrílico o metacrílico con alcoholes bajos. Estos monomeros se emplean convenientemente en una cantidad de 1-40 porcientos en peso, referido al monomero total.
20. Los monomeros que contienen grupos carboxílicos, tales como el ácido acrílico y metacrílico se polimerizan con los polimerizados mixtos convenientemente en cantidades relativamente pequeñas, a no ser que se hayan de obtener polimerizados mixtos con propiedades fuertemente hidrófilas. Para la obtención de polimerizados mixtos, que se obtienen por polimerización de los monomeros en emulsión acuosa, se emplean los mencionados ácidos olefinicamente insaturados, preferentemente en cantidades de 0,1 - 10 porcientos en pe

287863



so, calculado sobre el peso del monomero total. También las amidas de los ácidos mencionados se emplean preferentemente en las cantidades antes mencionadas.

5. Los monomeros según las formulas generales III y IV se emplean preferentemente en cantidades de 0,1 - 15 porcientos en peso, calculado sobre el peso de todo el monomero.

10. La polimerización y la polimerización mixta de los monomeros mencionados se puede efectuar según métodos en si ya conocidos, especialmente en disolventes orgánicos o en un medio acuoso mediante polimerización de solución, suspensión, perlado, emulsión o precipitación.

15. Las dispersiones de polimerizado mixto acuosas se obtienen polimerizando en forma mixta los monomeros arriba mencionados, en dispersión acuosa, empleando medios de emulsión en forma ya conocida. Aquí se pueden emplear tanto medios de emulsión cationactivos, así como anión activos, y también no iónicos, así como combinaciones de estos emulsionadores.

25. Ejemplos de emulsionadores anionicos adecuados son: las sales de los ácidos grasos altos, los ácidos de resinas, el éster del ácido de alcohol graso-sulfúrico, los sulfonatos alquílicos elevados y los sulfonatos de alquilo arilo, el aceite de ricino sulfonizado, los sulfonatos exialquílicos elevados, el éster del ácido sulfosuccínico, las sales de los produc -
- 30.

287863



tos de condensación de ácido graso con ácidos -
oxialquilocarbónicos, los ácidos aminoalquilo -
carbónicos, las sales solubles en agua de los
aductos del óxido etilénico sulfonizado.

5. Como ejemplos para emulsionadores ca-
tiónicos sean mencionados:

Las sales de las aminas alquílicas, -
de las aminas arílicas, alquiloarílicas o de re-
sinas y los ácidos inorgánicos así como las sa-
10. les de compuestos amónicos cuaternarios.

Como emulsionadores de carácter no-
iónico son adecuados los productos de reacción,
en si conocidos, del óxido etilénico con alcoho-
les grasos de cadena larga, tal como el alcohol
15. cetílico, laurínico, oleílico, octadecílico, ó
los fenoles, tales como el fenol octílico, dode-
cílico, empleándose especialmente los productos
de reacción de más de 10 moléculas, p^referente-
mente 15 hasta 30 moléculas, el óxido etilénico
20. con 1 molécula de alcohol graso o fenol.

La cantidad total de los emulsionado-
res antes mencionados puede ascender entre 0,5
y 20 %, calculado sobre el monomero total. Pre-
ferentemente se encuentra entre 2 y 10 %.

25. Según una forma de ejecución especial
se emplean exclusivamente emulsionadores no -
ionógenos o mezclas de estos emulsionadores con
hasta 0,5 % de emulsionadores catiónicos y/o -
aniónicos, referido al polimerizado. De esta ma-
30. nera se obtienen latices de estabilidad espe -

287863

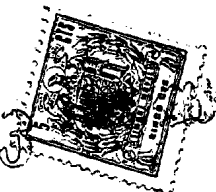


cialmente alta. Si en el polimerizado están contenidos simultaneamente. $-\text{COOH}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{CO}_3\text{H}$ u otros grupos hidrófilos, entonces los latexes muestran una elevada reemulsionabilidad. Bajo reemulsionabilidad se entiende aquí que la película obtenida del latex de polimerizado mixto, por secado a temperatura de ambiente, y con un pH de aprox. 7, se puede volver a redispersar lisamente con agua después de algún tiempo.

10. Para la obtención de polimerizados de tapón se puede efectuar la polimerización o polimerización mixta de los monómeros presentes, en forma en si conocida, en presencia de polimerizados o polimerizados mixtos de diolefinas conjugadas, tales como butadieno y otros polímeros ya previamente formados, que contengan uniones dobles olefinicas.

También es posible realizar la polimerización en dos etapas, polimerizando primeramente una parte de los monómeros y solo entonces agregando la otra parte de los monómeros y seguir polimerizando. Ambas partes no necesitan tener la misma composición. Una de las partes puede formar por ejemplo un polimerizado duro, la otra uno blando o viceversa. El amida acilmetilolico III se puede copolimerizar con una u otra parte de monómeros, polimerizándose entonces la otra parte sin este componente. Asimismo es también posible agregar primeramente el amida acetyl metilico III y polimerizar en el sentido de una polimeriza -

287863



ción de tapón, cuando todos los demás monómeros ya están polimerizados.

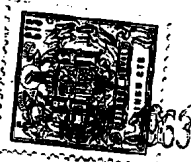
Si bien se da preferencia a la polimerización en medio acuoso a temperaturas de unos 5. 10 - 50°C también se pueden emplear temperaturas hasta 80°C. Si se polimeriza en medio orgánico se pueden emplear también temperaturas hasta 120 °C.

El valor pH a mantener durante la obtención de los polimerizados mixtos, puede oscilar entre amplios márgenes, convenientemente entre pH - 9, acreditándose en el caso de obtención de latices reemulsionables el mantenimiento de un valor pH entre 4 - 6. Terminada la polimerización se ajusten los latices por lo general a valores pH de aprox. 6,5 - 9, con lo que se aumenta la estabilidad de los productos.

Se pueden emplear compuestos que regulen el peso molecular, tales como mercaptanos alquílicos de cadena larga, xantogenato diisopropílico y otros durante la polimerización.

Como catalizadores de polimerización entran en consideración compuestos per orgánicos, tales como persulfato potásico o amónico, peróxido de hidrógeno, percarbonatos, compuestos de peróxido orgánicos, tales como peróxidos acílicos, por ejemplo peróxido benzóico, hidroperóxidos alquílicos, tales como hidroperóxido butílico - terc., hidroperóxido cumólico, hidroperóxido pmetánico, peróxidos dialquílicos, tales como pe-

287863

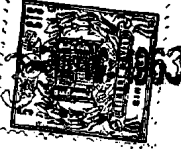


- róxido de di-butilo terc. Ventajosamente se emplean los compuestos per inorgánicos u orgáni -
cos en combinación con medios de reducción en
forma en sí conocida. Medios de reducción ade -
5. cuados son, por ejemplo, piro-sulfito o bisulfito
sódico, sulfoxilato de formaldehído sódico,
amina trietanólica. La cantidad de catalizador
se encuentra dentro de los límites que entran -
en consideración usualmente para la polimeriza -
10. ción de este tipo, es decir, entre 0,01 - 5 %,
calculado sobre todo el polímero empleado. Los
polimerizados a emplear según la presente in -
vención para el estampado, impregnado o teñido
poseen grupos de amida metilólica esterizada,
15. que se disocian a temperatura más elevada y/o
bajo los efectos de catalizadores ácidos, pre -
sentándose simultáneamente una reticulación de
los polimerizados bajo formación de productos
insolubles. La ventaja especial de los polime -
20. rizados a emplear según la presente invención
consiste en que, ya sin adición especial de ca -
talizadores ácidos (ácidos o cededores de áci -
do) a temperaturas relativamente reducidas, se
pueden transformar en productos reticulados.
25. Han demostrado ser adecuadas temperaturas de
20 - 200°C, preferentemente 50 - 150°C. Aquí
actúa la agrupación de éster metilolico misma -
como cededor de ácido, catalizando el ácido di -
sociado térmicamente o hidrolíticamente al co -
30. mienzo de la reacción de disociación la ulte -



- rior disociación en el lugar de la reacción. La ausencia de ácidos fuertes es especialmente ven tajosa cuando el tejido a estampar, a teñir o a impregnar o un substrato similar, es sensible a
5. la reacción de ácidos fuertes. Esto es por ejem plo el caso en muchos tejidos fabricados de fi bras sintéticas o también al estampar, teñir e impregnar con substratos previamente teñidos - con ciertos colorantes.
10. Fundamentalmente se pueden emplear - además como catalizadores adicionales también - los cededores de ácido débiles, pudiéndose seña lar, por ejemplo, como tales el cloruro de mag- nesio, el fosfato diamónico y similares. Estos
15. cededores de ácidos aumentan las solideces que se logran con los polimerizados según la presen te invención sin tener un efecto perjudicial so bre las fibras. En los polimerizados autoreticu lantes conocidos, por ejemplo los polimerizados
20. mixtos con grupos de éter metilol-alquílico, la fijación que se logra con estos cededores de - ácido débiles es en comparación insastifacto - ria.
- Aunque en principio es posible emplear
25. los polimerizados y polimerizados mixtos, acaba dos de mencionar, sin agentes de actuación reti culante adicionales para la fabricación de - cuerpos moldeados, en algunos casos puede sin - embargo ser ventajoso agregar a estos productos,
30. especialmente a los polimerizados mixtos, agen-

28786



tes de reticulación adicionales, tales como productos de condensación de formaldehído que contengan grupos metilólicos, con úrea, melamina o derivados de éter alquilometilólico de tales compuestos o polimeros básicos (auto) reticulantes para lograr una reticulación adicional de los cuerpos moldeados.

El estampado, teñido o impregnación con los polimerizados descritos se puede efectuar según todos los métodos en si ya conocidos.

10. El estampado de tejidos y substratos similares con pigmentos se puede efectuar según los métodos usuales de la estampación Rouleaux o de película. En la preparación de pastas de estampación se pueden emplear además de los polimerizados según la presente invención las pastas de pigmentos usuales, espesamientos de emulsión, medios de espesamiento disueltos a base de celulosa o sintética, emulsionadores.

20. El teñido de tejidos por tratamiento de los mismos con suspensiones de pigmentos se puede efectuar igualmente según métodos conocidos, por ejemplo en el Foulard. La flota de teñido puede contener además de la dispersión de polimerizado disuelta o dispersada y el pigmento, todos los aditivos usuales, tales como coloides protectores, emulsionadores, reblandecedores, disolventes orgánicos, etc.

30. La impregnación de tejidos y otros cuerpos con los polimerizados descritos disueltos o dispersados, por ejemplo para la hidrofobización,

287863



apresto contra el arrugado, ennoblecimiento, hacer antiestático, etc. se puede efectuar asimismo según todos los procedimientos conocidos mediante embebimiento, rociado, aplicado, etc.

- 5. Los polimerizados arriba caracterizados, y polimerizados mixtos, pueden servir ventajosamente también para la fabricación de vellones de fibra (non-woven fabrics) de las mas distintas clases.

- 10. Otro campo de aplicación interesante para estos polimerizados es la adición o impregnación de papel y materiales similares al papel, es decir, - substratos de fibra en el sentido de la presente invención.

- 15. Las partes mencionadas en los ejemplos siguientes son partes en peso, siempre que no se indique otra cosa.

Ejemplo 1.

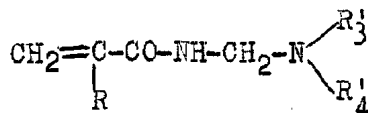
- 20. 250 partes de una dispersión de polimerizado acuoso al 40 % de 116 partes de éster butílico del ácido acrílico

5 partes de amida acrílica

74 partes de estirolo

5 partes del compuesto

- 25.

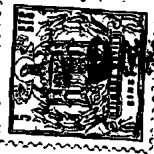


300 partes de agua

6 partes de sal sódica de un alcohol graso -éster de ácido sulfúrico con 10 - 16 átomos de C

- 30. 6 partes del producto de reacción de alco-

287863



hol estearílico y 13 - 15 mol, de óxido etilénico.

150 partes de una dispersión al 30 % de hollín de gas (Philblack A) en agua.

5. 100 partes de una solución de alginato - sódico acuosa al 4 % que sirve como medio de espesamiento, se mezcla y emulsiona con

10. 500 partes de bencina pesada (Margen de ebullición 120-220°C) en un agitador rápido. Se forma una pasta de viscosidad media, que en la estampación de Rouleaux sobre algodón y celulosa produce una tonalidad negra intensa que después de la fijación a 120° durante 5 minutos es muy sólida al lavado y al frote.

Ejemplo 2.

15. 250 partes de una dispersión de polimerizado mixto, al 32 %, obtenida por polimerización de:

200 partes de éster butílico del ácido - acrílico

20. 10 partes de ácido acrílico

30 partes de éster metílico del ácido - acrílico

98 partes de nitrilo acrílico

20 partes del compuesto $CH_2=CH-CONH-CH_2-C(=O)-O-C_6H_5$

25. 750 partes de agua

20 partes del producto de reacción de 1 mol. de alcohol cetílico y 13 - 14 mol de óxido etilénico.

250 partes de una dispersión al 60 % de dióxido de titano (Anatas) en agua

30. 160 partes de solución acuosa de celulosa

287863



hidroxietilica al 3 % que sirve como medio de espesamiento.

3 partes de un éter poliglicólico de nonil fenol se mezclan. A esta mezcla se emulsionan

5. 337 partes de bencina pesada.

Con la pasta de pigmento blanco obtenida - de esta manera se logra en la estampación de película sobre algodón y celulosa teñida de negro un efecto blanco cubridor que, después de fijar durante 10 minutos a unos 125°, es sólido al fregado, lavado y frote.


10.

Ejemplo 3.

200 partes de éster butílico del ácido - acrílico

15. 105 partes de éster etílico del ácido acrílico

75 partes de éster butílico o éster del - ácido metacrílico

20. 15 partes del compuesto $\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CONH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}-$ 

450 partes de agua

9 partes del producto de reacción de 1 mol. de alcohol oleílico y

16 partes de óxido etilénico

25. 3 partes de un sulfonato alquílico de sodio con 14-15 átomos de C 50 partes de una dispersión acuosa al 40% de un colorante de cobre-ftalocianínico

50 partes de una solución al 50 % de celulosa carboximetilica de sodio (5000 cps)

30. 95 partes de agua

287863



5 partes del producto de reacción de 1 mol de alcohol cetílico y 15 mol. de óxido etilénico, se mezclan. En esta mezcla se emulsionan

600 partes de bencina pesada.

5. Con esta pasta de estampación se obtiene - en la estampación Rouleaux una tonalidad azul intensa sobre tejidos de algodón, celulosa y poliamidas, que después de fijar 5 minutos a 150°C, es sólida al fregado, lavado y frote.

10. Ejemplo 4.

Estampación de reservación bajo teñido de "Azul variamínico":

25 partes de un pigmento verde obtenido - por clorización exhaustiva de cobre-ftalocianina se dispersan con

15.

5 partes de alcohol oleílico-éter poliglicólico en 70 partes de agua y a continuación se mezcla con

150 partes de la dispersión de polimerizado descrita en el ejemplo 1

20.

100 partes de una solución de traganth al 4 % que sirve como espesador

30 partes de ácido tártrico } como medio
40 partes de sulfato de } de reserva
aluminio } ción

25.

580 partes de una emulsión al 72 % de bencina pesada -en- agua.

Esta pasta se aplica por estampación Rouleaux sobre un tejido de algodón que previamente se impregnó con 15 g/l de "Naphtol-AS, se exprimió a

30.

28786



un 80 % y se secó. Después de la estampación se seca a continuación durante 3 - 5 minutos a unos 80°C y se termina de teñir con una solución de 35 g de sal de "azul variamínico B" por litro de flota y seguidamente se lava en solución de bisulfito sódico, solución de sosa y agua.

Las zonas sin estampar del tejido reciben una tonalidad azul marino llena, mientras que los lugares estampados muestran el verde luminoso, lleno, del colorante ftalocianínico, que es muy sólido al lavado por hervor.

Ejemplo 5.

120 partes de la dispersión de polimerizado descrita en el ejemplo 2

15. 20 partes de una dispersión al 40 % de "Carmin permanente F a B" en agua

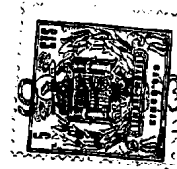
40 partes de una solución acuosa al 4 % de alginato sódico que sirve como medio de espesamiento
110 partes de agua

20. 10 partes de solución acuosa al 50 % de pentametilolmelamina se emulsionan después de agregar 5 partes de alcohol oleílico-éter poliglicólico con

700 partes de bencina pesada.

25. Con esta pasta de estampación se estampa un algodón pesado que sirve como tela de cortinas en estampación de película. Después del secado y fijación a 130°C durante 5 minutos, la estampación es sólida al lavado por hervor, a la limpieza con bencina y percloroetileno y muy sólida al frote.

287863



Ejemplo 6

100 partes de la dispersión al 7 % de un -
colorante de pigmento dioxacínico violeta se mezclan
con

5. 100 partes de una dispersión aprox. al 35%
de polimerizado obtenido de
- 60 partes de butadieno-1,3
 - 20 partes de nitrilo acrílico
 - 16 partes de estírol
10. 4 partes del compuesto $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONH}-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$
180 partes de agua
3 partes de la sal sódica de un ácido alquil
sulfónico con 14-16 átomos de C
1. parte del producto de reacción de 1 mol.
de alcohol cetílico y
15. 15 mol de óxido etilénico
40 partes de solución de traganth al 4 % -
como medio de espesamiento
agua
20. 20 partes de la solución acuosa al 50 % de
un producto de condensación de formal-dehído-úrea y
730 partes de una emulsión al 75 % de benci
na pesada-en-agua.
25. Esta mezcla da en la estampación al Roleaux
sobre tejidos de algodón, celulosa, acetato de celulo
sa y poliamida una estampación violeta luminosa que,
después de la fijación a 130°C durante 10 minutos, es
sólida al frote, hervor, lavado y fregado.

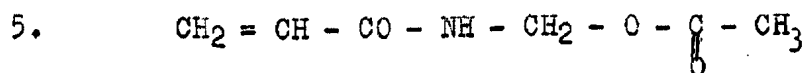
Ejemplo 7.

30. Un tejido textil se impregna mediante impreg

297863



nación y ulterior exprimido con una solución acuosa al 2 % de un homopolimerizado, obtenido por polimerización de precipitación de glicol-acetona, del compuesto



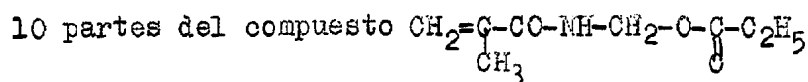
y después de secar al aire se calienta durante 15 minutos a 110°C. El tejido muestra un efecto de saponificación sólido al lavado.

Ejemplo 8.

10. Se prepara una flota de teñido de:
50 partes de una dispersión al 39 % de polimerizado, obtenida por polimerización de
45 partes de éster butílico del ácido acrílico

15. 46 partes del éster etílico del ácido acrílico

6 partes de amida acrílica



300 partes de agua

20. 6 partes de un éster del ácido sódico-alquilo-sulfúrico con aprox.

14 - 16 átomos de C

935 partes de agua

5 partes de una masa de cobreftalocianina -

25. acuosa al 30 %

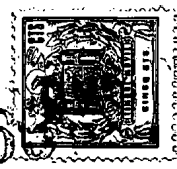
("Azul heliόgeno B", Indice de Color 1956.

Vol. III 74160)

Con esta flota se impregna un tejido de algodón y se exprime con un cilindro de goma. Después

30. de secar al aire se calienta durante 15 minutos a

28786



120°. Se obtiene un teñido de impregnación de pigmento muy sólida al lavado.

Ejemplo 9

Una mezcla de

5. 150 partes de la dispersión del polimerizado mixto descrito en el ejemplo 1

50 partes de un medio de espesamiento en forma de harina de pepita de algarrobo en solución acuosa al 5 %

10. 100 partes de la dispersión acuosa al 30 % del colorante azoico rojo de amida 2-amino-1-metoxibenzol-4-sulfo-diética diazoada y 1-(2'-3'-oxinaftoilamino)-2,4-dimetoxi-5-clorobenzol

15. 20 partes de una solución acuosa al 20 % de cloruro de magnesio

680 partes de una emulsión al 72 % de bencina pesada -en-agua se estampa según el sistema de Rouleaux sobre algodón y celulosa.

20. Se forma una estampación roja luminosa, profunda, que, después de la fijación a 120°C durante unos 5 minutos, es sólida al lavado y al frote.

Ejemplo 10.

25. Un vellón de fibras enmarañadas de fibras de celulosa natural se impregna con dispersión de polimerizado diluida a una concentración de polimerizado del 25 % obtenida por polimerización de una mezcla de

186 partes de éster etílico del ácido acrílico

30. 4 partes de amida acrílica



287863



300 partes de agua

10 partes de un producto de reacción de 1

5. mol de alcohol oleílico y 15 mol. de óxido alquilénico

mediante impregnación. El vellón impregnado se libera entre cilindros exprimidores de la dispersión en exceso y al mismo tiempo se comprime al grosor deseado.

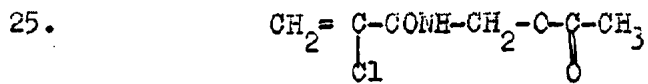
10. A continuación se seca al aire y en un horno se calienta para la reticulación durante 30 minutos a 130°C.

Se obtiene un vellón blanco que tiene un apresto blando, elástico. Se puede cocer durante 10

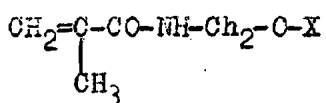
15. minutos en una solución al 0,7 % de un detergente alcalino, usual en el mercado, así como agitar durante 20 minutos en tricloroetileno a temperatura de ambiente sin que pierda su apresto elástico.

Ejemplo 11.

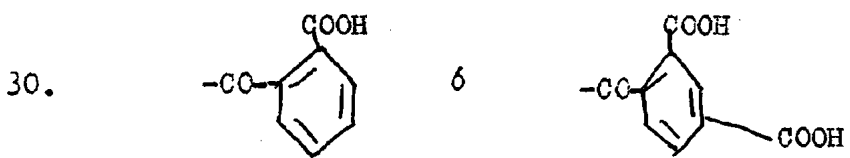
20. Las dispersiones que contienen amida O-acetilo- ó O-benzoilo-metilol-acrítica, indicadas en los ejemplos anteriores, se pueden sustituir sin desventaja alguna por aquellas que como compuestos metilolacrilicos contengan por ejemplo los siguientes:



6

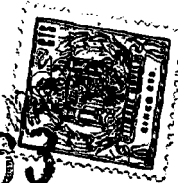


donde X está por



Ejemplo 12.

287803



- Una solución de
- 50 partes de xilol
 - 50 partes de n-butanol
 - 5. 40 partes de estírol
 - 35 partes de acrilato butílico
 - 20 partes del compuesto $\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CONH}-\text{CH}_2-\text{OC}-\underset{\text{O}}{\text{CH}_3}$
 - 1 parte de mercaptano dodecílico terciario
 - 10. 1 parte de hidroperóxido de cumol
- se polimeriza mediante calentamiento a temperaturas de reflujo (110-115°C).

Se obtiene una solución de polimerizado -

15. viscosa, aprox. al 49 %, que es adecuada para la estampación e impregnación de tejidos de textil. Se puede proceder en forma análoga a como descrito en los ejemplos anteriores

Ejemplo 13.

- 20. 212 g de amida metacrílica y 75 g de paraformaldehído se suspenden en 500 cm³ de tolueno y se agregan 3 g de metilato sódico. Se calienta durante 1/2 hora agitando a 50-55°C y entonces a 40-50°C se agregan lentamente 310 g de anhídrido del
- 25. ácido acético. La temperatura se mantiene aquí a 40-50°C. Después de calentar durante una hora a 90-100°C se evaporan en vacío el disolvente, el ácido acético y el anhídrido de ácido acético en exceso y el aceite residual se destila.
- 30. P.E. $_{0,2 \text{ mm}}$ = 94 - 100°C, Rendimiento: 295 g.



Ejemplo 14

Bajo las condiciones indicadas en el ejemplo 13 y las mismas proporciones de cantidad se reacciona el amida metacrilato-N-metilolica con

5. 350 g de anhídrido del ácido propiónico, limpiándose entonces el producto de reacción por destilación.

P.N. 0,2 mm = 100 - 108°C. Rendimiento 259 g

Ejemplo 15

10. En 115 g de amida N-metilolmetacrilica, que se obtuvieron por reacción de 30 g de paraformaldehído en 85 g de amida metacrilica en tetracloreto de carbono en presencia de 2 g de metilato sódico, se gotean 84 g de dicetonas. El adosamiento de la

15. dicetona se efectua bajo reacción exotérmica. En friando se mantiene la temperatura entre 40-50°C. Se agita después de 10 horas, a temperatura de ambiente y la dicetona en exceso se destila en vacío. El residuo es un aceite teñido de amarillo-rojo.

20. Rendimiento 194 g.

N O T A

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 solicitud de patente presentada en Alemania con fecha 10 de mayo de 1.962 bajo el nº F 36761 IV/8 m. acogiéndose,

25.

30.

28786



por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención -

5. por 20 años, en España "Procedimiento para el estampado, teñido e impregnado de textiles"; ca
racterizándose por lo siguiente:

1ª.- "Procedimiento para el estampa-
do, teñido e impregnado de textiles" y otros -

10. substratos de fibras con ayuda de soluciones o dispersiones de polimerizados autoreticulantes o polimerizados mixtos, caracterizado, porque -
estos polimerizados o polimerizados mixtos con-
tienen polimerizados compuestos N-metilólicos -

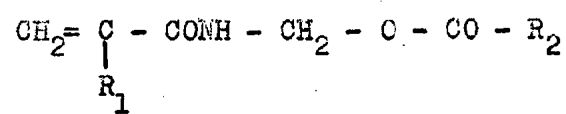
15. O-acilados de amidas del ácido carbónico α, β -in-
saturadas.

2ª.- Procedimiento según la reivindi-
cación 1ª, caracterizado porque se emplean poli-
merizados o polimerizados mixtos que con ácidos

20. carbónicos saturados orgánicos contienen polime-
rizados N-metiloamidas aciladas de ácidos carbó-
nicos α, β -insaturados.

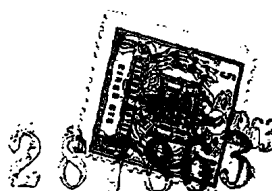
3ª.- Procedimiento según la reivindi-
cación 1ª ó 2ª, caracterizado, porque se emplean

25. polimerizados que contienen polimerizados ami-
das N-metilolacilicas de la fórmula general



donde significa R_1 H, un átomo de halógeno, es

30. pecialmente cloro y alquilo, especialmente meti



lo y R_2 alquilo, cicloalquilo, aralquilo, arilo o un resto heterocíclico.

4^a.- Procedimiento según la reivindicación 3^a, caracterizado porque se emplean polimerizados o polimerizados mixtos que contienen polimerizados amidas N-metilolicas O-aciladas del amida del ácido acrílico o metacrílico.

5. 5^a.- Procedimiento según las reivindicación 1-4, caracterizado porque se emplean polimerizados mixtos que contienen polimerizados O,2-50 % calculado sobre el peso de todos los monómeros, de amidas N-metiloacilicas.

15. 6^a.- Procedimiento según la reivindicación 1-5, caracterizado porque se emplean dispersiones de polimerizados mixtos obtenidas por polimerización de emulsión que contienen 0,2 - 30 % de amidas N-metilólicas O-aciladas de ácidos carbónicos α, β -insaturados y 99,8 - 70 % de otros monómeros olefinicamente insaturados polimerizables en forma mixta.

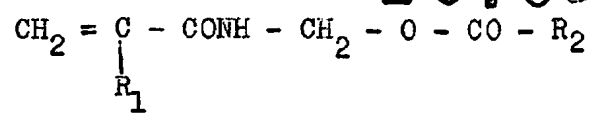
20. 7^a.- Procedimiento según reivindicación anterior, caracterizado por emplearse dispersiones de polimerizado mixto estables, acuosas - conteniendo polimerizados mixtos con un contenido de 0,2 - 50 % de compuestos de N-metilol O-acilado de amidas de ácido carbónico α, β -insaturadas.

30. 8^a.- Procedimiento según reivindicación 7^a, caracterizado por el empleo de polimerizados mixtos con un contenido de 0,2 - 50 % de amidas N-metilolicas polimerizables en forma mixta



287863

de la fórmula general



5. donde significa R₁ H, un átomo de halógeno, especialmente cloro, y alquilo, especialmente metilo y R₂ alquilo, cicloalquilo, aralquilo, arilo o un resto heterocíclico.

10. 9ª.- "Procedimiento para el estampado, teñido e impregnado de textiles"; tal y como queda substancialmente descrita en la presente Memoria.

Esta memoria consta de treinta y una hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 9 MAY. 1953
 FARBENFABRIKEN BAYER
 AKTIENGESELLSCHAFT,
 J. FOMER, DIRECTOR Y MODELO