

PATENTE DE ~~INVENCIÓN~~ ¹⁹⁶⁷

Le A 9989-Sp



341 293

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para teñir o estampar materiales fibrosos"

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
entidad alemana, residente en
Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

Ya se conoce el empleo de dispersiones acu-
sas de polímeros o copolímeros de alto peso molecular
durante el teñido y estampado de textiles con pigmen-
tos, Se obtienen una buena solidez al lavado y al
5. frote de las estampaciones y teñidos, cuando el po-

341293 -2-



límero empleado como aglutinante contiene grupos reactivos que hacen posible una reticulación de la película de polímero sobre el substrato de fibra.

Tales agrupaciones reactivas pueden ser por ejemplo

5. agrupaciones de radicales carboxilo, radicales carbonamida, átomos de cloro, radicales aldehído y agrupaciones similares que con los polímeros básicos hidrosolubles o las resinas de úrea-formaldehído o melamina-formaldehído reaccionan sobre el tejido dando
10. películas de polímero reticuladas insolubles.

Polímeros especialmente adecuados son aquellos que bajo las condiciones de los métodos de fijación adecuados reticulan tanto consigo mismo como también con el substrato . Tales polímeros contienen como

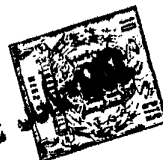
15. componente humectador, por ejemplo acril- ó metacrilamida, cuyo radical amida está sustituido por radicales metiloléter, metilolalquiléter o metiloléter. Como comónómeros se emplean en la copolimerización de emulsión el acrilato, el metacrilato, el estireno y
20. sus derivados, el acrilonitrilo, el viniléster, el viniléter, el cloruro de vinilideno, el ácido acrílico, el ácido metacrílico, la acrilamida, la metacrilamida, así como las diolefinas, ante todo el butadieno.

La selección de los monómeros depende aquí

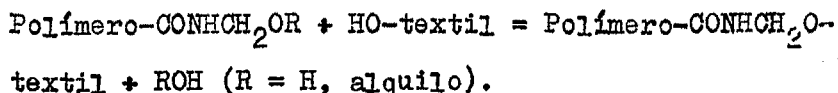
25. de las exigencias de la práctica con respecto a elasticidad, blandura, punto de reblandecimiento, estabilidad a la luz y solidez a los disolventes (especialmente contra los hidrocarburos clorados) de la película de polímero.

30. La fijación de tales copolímeros auto-

341293 -3-



reticuladores se efectúa mediante calor seco en medio ácido según la mecánica siguiente:



5. La fijación será aquí mejor cuánto más completamente se retiren los componentes volátiles del lado derecho del equilibrio de la reacción. Por lo tanto se puede lograr bajo las condiciones del vapor húmedo, tal y como se presentan con los vaporizadores continuos, ninguna o solo una fijación incompleta.
10. El medio ácido se produce aquí preferentemente por la adición de donadores de protones que solo actúan bajo calor, por ejemplo las sales amónicas o amínicas de ácidos fuertes.
15. Si bien las dispersiones de tales copolímeros pueden corresponder muy bien a las necesidades de la práctica para la estampación de textiles, poseen sin embargo, debido a su mecanismo de fijación, que exige el medio ácido y el calor seco, preferentemente aire caliente, ciertas desventajas que hacen imposible su empleo en importantes ramas de la estampación textil o bien lo dificultan o lo encarecen. Así, al emplear tales aglutinantes de dispersión en la estampación común de colorantes de pigmento con colorantes de tina o de revelado, o bien otros colorantes clásicos según el proceso de vaporización - éste para el revelado de los colorantes mencionados en último lugar - se ha de realizar a continuación un tratamiento de aire caliente para fijar las estampaciones de pigmento que dificultan y encarecen el pro-
- 20.
- 25.
- 30.

341293

-4-



ceso de fabricación de manera que esta estampación común hasta ahora no se ha podido imponer en la práctica, si bien desde el punto de vista de color, frecuentemente, representaría el proceso de estampación ideal.

5. Además el efecto del calor seco, conduce siempre que no se dosifique muy cuidadosamente, en una serie de fibras, por ejemplo de poliacrilnitrilo o superpoliamida, a un amarilleamiento. El vapor húmedo, por el contrario, no ejerce ninguna influencia desventajosa.

10. Muchos talleres para la estampación de textiles, si bien poseen grupos de vapor para el revelado o bien la fijación de las estampaciones con colorantes clásicos, sin embargo no tienen, o solo en forma insuficiente, una capacidad para la fijación con aire caliente. Por lo tanto, no pueden realizar la estampación de pigmentos con estos aglutinantes de dispersión si le dan valor a buenas solidesces de uso y al lavado en las estampaciones de pigmento.

15. Se ha descubierto ahora que como aglutinante de estampación de pigmento son especialmente adecuados los copolímeros de emulsión de los derivados del ácido acrílico o del ácido metacrílico con agrupación halogenometilcarbonilo en la posición final y monómeros olefinicamente insaturados.

20. En comparación con los aglutinantes conocidos a base de los copolímeros humectables en presencia de ácidos bajo calor seco poseen los copolímeros, a emplear según la presente invención, la ventaja de ser alcalinamente reticulables, bajo calor húmedo ó seco, y esto tanto consigo mismo, siempre que los co-

30.

341293

-5-



polímeros posean radicales hidroxilo alcohólicos, como con substratos de elevado peso molecular que contengan radicales hidroxilo, por ejemplo materiales de fibras tales como algodón o celulosa. Son por lo tanto especialmente adecuados como aglutinantes para el teñido y estampado de materiales de fibra de celulosa natural o regenerada.

5.

De esta manera resulta posible, sin más, un teñido común de colorantes de pigmento con los colorantes de tina, reactivos y de revelado, generalmente de reacción alcalino. Para reticular los grupos reactivos no es aquí necesario trabajar con calor seco, sino que más bien se puede fijar también en vapor húmedo. El medio alcalino de las pastas de estampación

10.

corresponde al de las pastas de colorante de tina, reactivos y de revelado; ahora resulta sin más posible una estampación común con estas y otras clases de colorantes, ya que todas las clases de colorantes de la estampación común, incluyendo la estampación de pigmento,

15.

se pueden fijar con vapor húmedo y no es necesaria una fijación adicional con aire caliente.

20.

Para la fijación de los aglutinantes aplicados según la presente invención no es esencial si las pastas de estampación o las soluciones de impregnación contienen desde un principio álcali y por ejemplo mediante sosa cáustica sodio o potasio se ajustan a un valor pH de 10 hasta 12, ó si mediante adición de agentes donadores de iones OH^- , tales como acetato sódico tricloroacetato de sodio, etc. el medio alcalino se

25.

produce después de la aplicación del aglutinante sobre

30.

341293 -6-



- el substrato de fibra bajo calor y/o con vapor y/o almacenando la mercancía estampada, teñida y seca-da. Al emplear agentes donadores de iones OH^- se emplean temperaturas más elevadas para obtener la misma solidez como al emplear álcali libre. También es posible emplear pastas de estampación que están libres de álcalis y agentes donadores de OH^- y, después de estampar o impregnar, fijarlos impregnando el tejido estampado y seco con una solución acuoso-alcalina según el procedimiento de Foulard y a continuación vaporizando y secando exactamente.
- 5.
- 10.

- La estampación y el teñido con las dispersiones de copolímero a emplear según la presente invención se efectúa, según métodos conocidos, según el procedimiento de rodillo, película o estampación por pulverización. Las pastas de estampación están constituidas preferentemente según el sistema de emulsión de aceite en agua, que en la fase acuosa exterior contienen la dispersión aglutinante. Pueden contener adicionalmente otros materiales auxiliares usuales, por ejemplo materiales de carga, reblandecedores, emulsificadores, agentes de espesamiento disueltos a base de celulosa, alginatos, tragacanto, poliacrilamida, la sal amónica del ácido poliacrílico, etc.
- 15.
- 20.

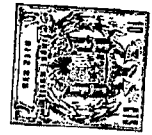
- También es posible emplear emulsiones de agua en aceite cuando estas últimas se combinan con dispersiones de pigmento en líquidos orgánicos, no solubles en agua.
- 25.

- Como colorantes de pigmento entran en consideración tanto los de naturaleza orgánica como tam-
- 30.

- bién inorgánica. Su selección depende de las exigencias prácticas respecto al brillo, a la solidez a la luz, a la sosa, al hervor, al sudor, al planchado, al cloro, al frote y a los disolventes. Los colorantes pueden pertenecer a las más distintas clases, los colorantes orgánicos, por ejemplo, a la serie azoica, antranquinónica, azaporfínica tioindigoica o policíclica, además a la serie quinacridónica, dioxazínica, ácido naftalintetracarboxílico o ácido perilentetracarboxílico. Un gran número de tales colorantes se conocen por ejemplo del Colour Index, 2ª edición. De la serie de los colorantes de pigmento azoicos son de destacar los colorantes monoazoicos a base de componentes diazoicos de la serie bencénica y los componentes de copulación de la serie ácido 2,3-oxinaftollarilamida o acilacetilamida. Además pueden ser adecuados como colorantes de pigmento los colorantes lacados, tales como las lacas de Ca, Mg, Al de los colorantes azoicos que contienen radicales sulfónico ó carboxílico.

20. Pigmentos inorgánicos adecuados son por ejemplo el sulfuro de cinc, el dióxido de titanio, el sulfuro de cadmio, el óxido de hierro, el óxido de antimonio. También es de mencionar el hollín como valioso pigmento negro.

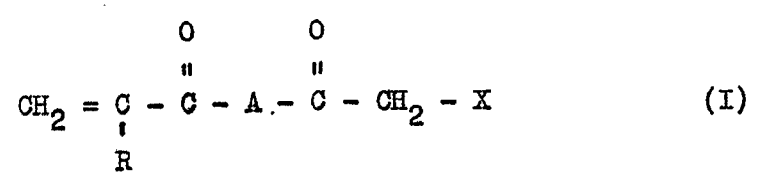
25. El teñido de tejidos mediante impregnación al foulard con preparados de pigmento se pueden realizar asimismo según los procedimientos conocidos, por ejemplo en el Foulard. La flota de impregnación puede, además de la dispersión de polímero disuelta o
- 30.



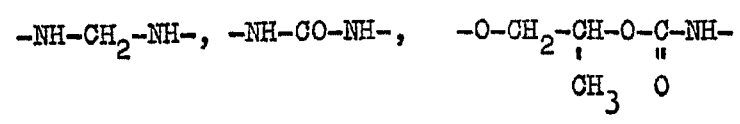
341293 -8-

dispersada y el pigmento, contener todos los aditivos usuales, tales como coloides protectivos, emulsionadores, reblandecedores, disolventes orgánicos, etc.

Derivados del ácido acrílico y del ácido metacrílico adecuados para la fabricación de las emulsiones de polímero a emplear según el presente procedimiento con agrupación halogenometilcarbonílica en la posición final son aquellos de fórmula general:



10. en la que R significa hidrógeno ó CH₃, un radical

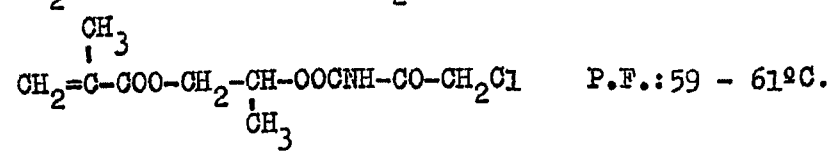
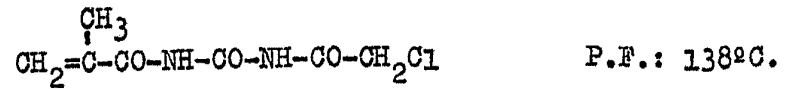
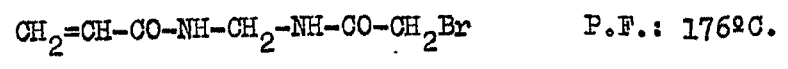
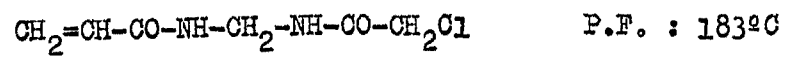
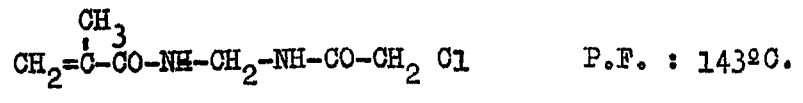


ó un radical $\text{-O-CH}_2\text{-CH-O}$ y X un sustituyente de CH_3

cloro ó de bromo.

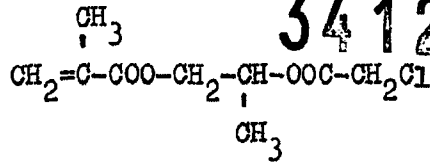
Ejemplos de monómeros adecuados de la fórmula

(I) son



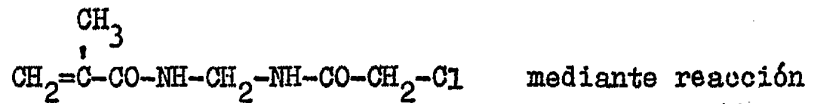


341293

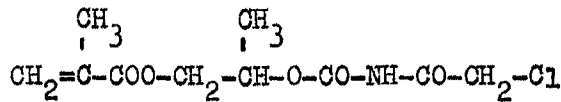
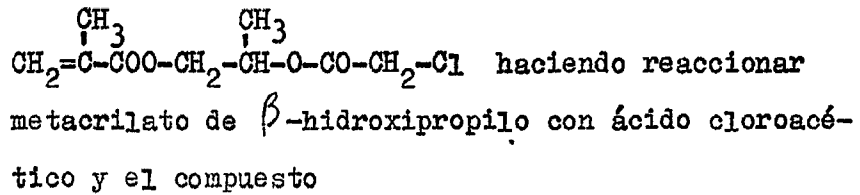


P.eb.0,1 90 - 97°C.

La preparación de los monómeros se efectúa según procedimientos en sí conocidos. Así se obtiene por ejemplo el compuesto



5. de metacrilamida con N-metilcloroacetamida, el compuesto



10. de metacrilato de β -hidroxipropilo y cloroacetiliscianato.

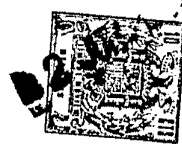
Los monómeros de fórmula general (I) se emplean para la copolimerización en emulsión acuosa en cantidades de 0,2 - 50% en peso, preferentemente en cantidades de 0,5 - 20% en peso.

15.

Como componentes de copolimerización entran por ejemplo en consideración los siguientes monómeros olefinicamente insaturados:

a) los ácidos mono- y dicarboxílicos α, β -olefinicamente insaturados, y sus derivados, tales como acrilamida y metacrilamida, el acril- y metacrilonitrilo, los acrilatos y metacrilatos, especialmente aque-

20.

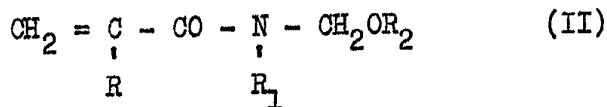


- llos con alcoholes alifáticos o cicloalifáticos monovalentes saturados con 1 hasta 20 átomos de carbono, tales como los ésteres de los mencionados ácidos con alcohol metílico, etílico, propílico, isopropílico, isobutílico, hexílico, octílico, el alcohol estearílico, el ciclohexanol, el metilciclohexanol, además con alcohol bencilio, fenol, cresol, alcohol furfúrico. Monoésteres de ácidos monocarboxílicos
5. α, β -monoclefinicamente insaturados con 3 hasta 4
10. átomos de carbono con alcoholes alifáticos saturados bivalentes con 2 hasta 4 átomos de carbono, tales como el 2-hidroxietilmetacrilato, 2-hidroxipropilmetacrilato, 4-hidroxibutilmetacrilato, 2-hidroxietilacrilato, 2-hidroxipropilacrilato, 4-hidroxibutilacrilato, así como los correspondientes diésteres, acrilatos y metacrilatos con alcoholes alifáticos insaturados.
- 15.
- b) Los compuestos monovinílicos aromáticos, tales como el estireno, α -metilestireno, viniltolueno, p-cloroestireno, ácido estirensulfónico u otros vinilbencenos sustituidos, en el núcleo divinilbenceno.
- 20.
- c) El éster del alcohol vinílico con ácidos carboxílicos o con hidrácidos, viniléter, vinilcetonas, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, acetato de vinilo, propionato de vinilo, viniletiléter, vinilisobutiléter.
- 25.
- d) Las diolefinas conjugadas con 4 hasta 6 átomos de carbono, tales como el butadieno, isopreno, 2,3-dimetilbutadieno, cloropreno.
- 30.
- e) Los N-metiléteres de acrilamida y metacrilamida se-



según la fórmula

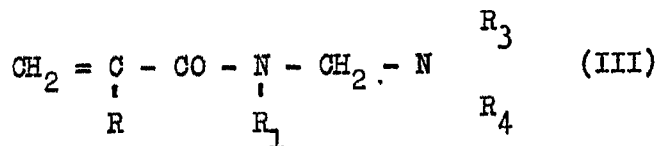
341293



en la que R significa hidrógeno o metilo, R₁ hidrógeno, alquilo, aralquilo o arilo, R₂ alquilo o cicloalquilo, tal como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, ciclohexilo (véase sol. de patente alemana 1.035.363).

5.

f) las bases de Mannich de la acrilamida y metacrilamida según la fórmula



en la que R y R₁ tienen el mismo significado como en la fórmula (II) y R₃ y R₄ significan restos de cicloalquilo o alquilo, que también pueden ser un componente común de un resto heterocíclico, tal como del resto morfolínico. Compuestos adecuados de este tipo se mencionan en la sol. de pat. alemana 1.102.404.

10.

15.

Además se pueden emplear otros monómeros monoolefinicamente insaturados como componentes de copolimerización, tales como los hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos insaturados. Además se pueden utilizar también monómeros de efecto reticulador con varios grupos olefinicamente insaturados no conjugados en cantidades de aproximadamente 0,01 hasta 5, prefe-

20.

341293

-12-



5. rentemente 0,01 hasta 3% en peso, referido al peso del total de monómeros, tales como glicol-diacrilato, glicoldimetacrilato, acrilato y/o metacrilato de an alilo, divinil-benceno, triacriloil-perhidro-s-triacina, trialilcianurato ó productos de sustitución de los compuestos mencionados.

10. Se pueden preparar copolímeros de dos, así como también de un mayor número de distintos monómeros. La selección de los monómeros de los grupos arriba mencionados depende de las propiedades de las estampaciones o tejidos deseadas. Así se obtienen estampaciones con un tacto especialmente agradable al emplear cantidades elevadas de butadieno o del acrilato o bien del viniléter de alcoholes más elevado. Si se quiere preparar un estampado al foulard bajo saponificación del tejido, entonces se recomienda el empleo de un copolímero con elevado contenido en acrilonitrilo.
- 15.

20. Los monómeros que contienen grupos carboxilo, tales como el ácido acrílico y metacrílico se copolimerizan en los copolímeros por lo general en cantidades relativamente reducidas, a no ser que se quieran obtener copolímeros con propiedades fuertemente hidrófilas. Para la preparación de los copolímeros que se obtienen por polimerización de los monómeros en emulsión acuosa se emplean los mencionados ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados en cantidades de 0,1 hasta 10% en peso, calculado sobre el peso de todo el monómero. También las amidas de los ácidos mencionados se emplean preferentemente en las cantidades mencionadas.
- 25.
- 30.

341293

-13-



Los acrilatos y/o metacrilatos de hidroxialquilo se emplean preferentemente en cantidades de 0,2 hasta 20% en peso referido al peso del total de los monómeros.

5. En el caso de emplearse el acrilonitrilo o bien metacrilonitrilo se emplean estos en cantidades de hasta un 30% en peso, referido al peso total de los monómeros.

10. Los monómeros según las fórmulas generales II y III se emplean preferentemente en cantidades de 0,1 hasta 15% en peso referido al peso de todos los monómeros.

15. La copolimerización de los monómeros mencionados se efectúa en emulsión acuosa empleando agentes emulsionadores en forma en sí conocida. Aquí se pueden emplear tanto los emulsionadores cation-activos como los anión-activos, así como también los no iónicos.

20. Ejemplos de emulsionadores aniónicos adecuados son los ácidos grasos de peso molecular más elevado, los ácidos de resina, los alcohol-graso-sulfatos, los alquilsulfonatos de elevado peso molecular y los alquilarilsulfonatos, el aceite de ricino sulfonado, los oxialquilsulfonatos de peso molecular más elevado, el sulfosuccinato, las sales de los productos de condensación de ácido graso con ácidos oxialquilcarboxílicos, los ácidos aminoalquilcarboxílicos, las sales hidrosolubles de los aductos de óxido de etileno sulfonado.

25. Como ejemplos de los emulsionadores catiónicos sean mencionados: las sales de las alquilaminas,
- 30.

341293

-14-



aril-, alquilaril- o resina-aminas y los ácidos inorgánicos así como las sales cuaternarias de compuestos amónicos.

5. Como emulsionadores de carácter no iónico son adecuados los productos de reacción en sí conocidos del óxido etilénico con alcoholes grasos de cadena larga, tales como el cetil-, lauril-, oleil-, octadecilalcohol, ó los fenoles, tales como el octil- ó dodecilfenil, especialmente los productos de reacción de más de 10 moles, preferentemente 15 hasta 30 moles de óxido de etileno con 1 mol de alcohol graso o fenol.

10. La cantidad total de los emulsionadores arriba mencionados puede ascender entre 0,5 y 20% calculado sobre la cantidad total de monómeros. Preferentemente se encuentra entre 2 y 10%.

15. La polimerización se efectúa preferentemente a temperaturas de unos 10 hasta 70°C, pero también se pueden emplear temperaturas hasta unos 80°C.

20. En los copolímeros a emplear según la presente invención se puede tratar naturalmente también de polímeros de tampón que, en forma conocida, se obtienen por polimerización o bien copolimerización de los monómeros arriba mencionados en presencia de polímeros previamente formados, por ejemplo aquellos de diolefinas conjugados, tales como butadieno.

25. El valor pH a mantener durante la preparación de los copolímeros puede oscilar entre amplios márgenes, convenientemente entre pH 2 hasta 6, y se encuentra preferentemente en los valores pH entre 2 y 4.
- 30.

341293

-15-



Durante la polimerización se pueden emplear simultáneamente compuestos que regulan el peso molecular, tales como alquilmercaptanos de cadena larga, diisopropilxantogenato y otros.

5. Como catalizadores de polimerización entran en consideración los per-compuestos inorgánicos, tales como el persulfato de potasio o de amonio, el peróxido de hidrógeno, los percarbonatos, los compuestos peróxido orgánicos, tales como los peróxidos de acilo, por ejemplo el peróxido de benzoylo, los hidroperóxidos de alquilo, tales como el hidroperóxido de terc.butilo, el hidroperóxido de cumol, el hidroperóxido de p-mentano, los peróxidos de dialquilo, tales como el peróxido de di-terc-butilo. Ventajosamente se emplean los per-compuestos inorgánicos u orgánicos en combinación con agentes de reducción en forma en sí conocida. Agentes de reducción adecuados son por ejemplo el piro-sulfito o bisulfito sódico.
- 10.
- 15.

20. La cantidad de catalizador que entra en consideración se encuentra dentro de los límites usualmente empleados en las polimerizaciones de este tipo, es decir entre 0,01 hasta 5%, calculado sobre la cantidad total de los monómeros empleados.

25. Las partes indicadas en los ejemplos siguientes son, siempre que no se indique otra cosa, partes en peso.

Ejemplo 1 -

30. En un recipiente de reacción provisto de agitador, termómetro y tubo de alimentación de gas se emulsionan 400 partes de la mezcla de monómeros indicada

341293

-16-



- más abajo en una solución de 20 partes de un producto de reacción de 20 moles de óxido etilénico con 1 mol de nonilfenol, 2 partes de un alquilsulfonato con 12 hasta 14 átomos de carbono, así como 2 partes de un producto de condensación de ácido naftalinsulfónico y formaldehído en 550 partes de agua. 20% en peso de esta emulsión se pasan a un recipiente de reacción de igual clase y se calienta a 55° bajo agitación y bajo paso de nitrógeno. Después de 10 minutos se agrega una solución de 0,24 partes de persulfato de potasio y 0,32 partes de piro-sulfito de sodio, cada vez disueltas en 5 partes de agua.

- Los restantes 80% de la emulsión, así como una solución de 0,96 partes de persulfato potásico en 20 partes de agua y una solución de 1,28 partes de piro-sulfito de sodio en 20 partes de agua se vierten igualmente en el plazo de 3 horas. Después de otras 3 hasta 4 horas está ampliamente terminada la polimerización. Se sigue agitando aún durante 4 horas y de esta manera se obtiene una dispersión al 37 hasta 39%.

Algunas gotas de esta dispersión se pueden diluir, después de frotar hasta secar, con agua, sin que se forme coágulo, de nuevo a la dispersión original.

Mezcla de monómeros:

25. 56% de acrilato de butilo
30% de estireno
4% de metacrilato de β -hidroxipropilo
2,5% de acrilamida
7,5% de $H_2C=CH-CO-NH-CH_2-NH-CO-CH_2-Cl$
30. 200 partes de la dispersión de arriba se mezclan

341293

-17-



5. con 100 partes de una dispersión al 30% de hollín en agua, 50 partes de una solución acuosa al 4% de tragacanto, 8 partes de un producto de oxietilación que sirve como agente de emulsión de 1 mol de cetilalcohol y 15 moles de óxido de etileno, así como 182 partes de agua. Después se emulsionan con un agitador rápido (aprox. 2900 r.p.m.) 450 partes de bencina pesada en la mezcla y a continuación se agregan aún 30 partes de una solución al 33% de potasa. La pasta viscosa que así se forma se estampa según los métodos usuales mediante estampación al Rouleaux sobre algodón y celulosa. La intensa estampación negra es, después de secar durante 8 minutos en vapor húmedo (aprox. 98°C) en un vaporizador continuo o después de 5 minutos a 130°C
10. ó bien durante 2 minutos a 150°C en un sistema de aparatos de fijación de aire caliente, sólida al lavado, al frote y al fregado.
- 15.

Ejemplo 2 -

20. La pasta de estampación preparada como en el Ejemplo 1, pero sin la potasa, se estampa al Rouleaux sobre algodón y celulosa, se seca bien, a continuación se impregna según el procedimiento de foulard, con un efecto exprimidor del 80%, con una sosa caústica al 2% y directamente a continuación se vaporiza en el vaporizador continuo durante 5 minutos o en una cámara de aire caliente se trata durante 5 minutos a 140°C. La solidez al uso, al lavado y al frote así lograda es prácticamente la misma como para la estampación según el ejemplo 1.
- 25.

Ejemplo 3 - 341293



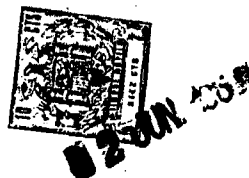
De una mezcla de

- 78% de acrilato de etilo
- 6,5% de metacrilato de β -hidroxipropilo
- 2,5% de acrilamida
- 5,0% de metacrilamida-metilolmetiléter
- 8,0% de $\text{H}_2\text{C}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{COO}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{Cl}$

- 5. se prepara como se ha indicado en el Ejemplo 1 una dispersión de polímero aproximadamente al 40%. 100 partes de esta dispersión se mezclan con 8 partes de 0-benciloxidifenilpoliglicoléter, 30 partes de hidroxietilcelulosa, al 4% de viscosidad media como agente espesador, 197 partes de agua así como 20 partes de úrea y a continuación se emulsiona con 600 partes de bencina pesada.
- 10. Se obtiene así una pasta de viscosidad media. Combinando esta pasta con 20 partes de una dispersión al 40% de ftalocianina de cobre perclorada (Colour Index [1956], Vol. III, nº 74 280) y 25 partes de solución de sosa al 20% se obtiene una pasta de estampación A, mediante combinación con 20 partes de una dispersión al 40% de un colorante azoico rojo (por ej. el colorante nº 12.370 del Colour Index [1956], Vol. III) y 25 partes de solución de sosa al 20% una pasta de estampación B.
- 15. Las pastas de estampación A y B se estampan cada vez mediante un dispositivo de estampación de película sobre algodón y celulosa y producen allí de acuerdo con el modelo unas estampaciones verdes o ro-
- 20.
- 25.

341293

-19-



5. jas fuertes y luminosas. Ambas estampaciones son sólidas al fregado, al hervor, al lavado y al frote si, después de secar, o bien se tratan durante 5 minutos en el vaporizador o durante 2 minutos a 150°C con aire caliente o durante 15 minutos a unos 80°C con aire caliente.

Ejemplo 4 -

- De una mezcla de
10. 56% de acrilato de butilo
34% de viniltolueno
2,5% de metacrilamida
7,5% de $\text{H}_2\text{C}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{COO}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}_2}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{Cl}$

15. se prepara como se ha indicado en el ejemplo 1 una dispersión de polímero el 40%. 250 partes de esta dispersión se mezclan con 200 partes de una dispersión de 600 partes de polvo de dióxido de titanio en 400 partes de agua descalcificada, 100 partes de una solución al 8% de alginato de viscosidad media, 245 partes de una emulsión al 70% de bencina pesada en agua así como
20. 25 partes de una solución acuosa al 33% de potasa y con esta pasta de estampación se estampa sobre satén de algodón y viscosa tejido de negro según el procedimiento de estampación en mesa. Se obtiene una estampación blanca, cubriente, llena, que, después de secar,
25. o bien se vaporiza durante 5 minutos o se trata durante 10 minutos con aire caliente a 100 hasta 120°C. La estampación es entonces sólida al hervor, al lavado, al fregado y al frote. La emulsión de bencina, deseada, al 70% se prepara mediante emulsión de 700 partes

341293 -20-



de bencina pesada en una solución de 10 partes de oleilalcoholpoliglicólico en 290 partes de agua.

Ejemplo 5 -

De una mezcla de

5. 80% de acrilato de etilo
9,4% de metacrilato de 2-etilhexilo
4,4% de metacrilato de β -hidroxipropilo
6,2% de $\text{H}_2\text{C}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{Cl}$

- se prepara como se ha indicado en el Ejemplo 1 una dispersión de polímero al 40%. 150 partes de esta dispersión se mezclan con 30 partes de una dispersión acuosa al 40% del colorante azoico amarillo nº 20 040 del Colour Index [1956] Vol. III, 30 partes de una dispersión acuosa al 40% de ftalocianina de cobre perclorada
10. (Colour Index [1956], Vol. III, nº 74 280), 100 partes de solución al 4% de tragacanto, 665 partes de emulsión de bencina pesada en agua (al 70%) y 25 partes de solución de sosa al 20%. La mezcla así obtenida se estampa en la "estampación de bases", en estampación común, con pastas de estampación que contienen sales de teñido sólidas, mediante Rouleaux sobre algodón impregnado con 2,3-oxinaftoil-fenilamida. Después de secar bien el tejido estampado durante unos 4 minutos a 90°C se lava bien con solución de sosa muy diluida,
15. de unos 60°C de calor, y se enjuaga fuertemente. Además de una estampación de combinación de naftol se obtiene una estampación de pigmento verde-amarillo brillante con buena solidez al hervor, al lavado, al
- 20.
- 25.



durante 8 minutos.

Ejemplo 7 -

341293

- En un autoclave de acero inoxidable de 40 l se disuelven agitando 300 g de un alquilsulfonato con
5. 12-16 átomos de carbono, 120 g de un producto de etoxilización de alcohol laurílico con 20 moles de óxido de etileno, 48 g de un producto de condensación de ácido naftalinsulfónico y formaldehído, 12 g de pirofosfato sódico, 360 g del compuesto $H_2C = CH-CO-NH-CH_2-$
10. $NH-CO-CH_2-Cl$ así como 480 g de ácido metacrílico en 9600 g de agua desalada. La solución se enfría a 10°C y después se agregan 30 g de terc.-dodecilmercaptano, disueltos en 4080 g de acrilnitrilo. Después de cerrar la caldera se inyectan 6950 g de butadieno.
15. La emulsión se lleva a una temperatura de 18-20°C y se activa 1) con una solución ajustada con ácido sulfúrico a un pH de 4 de 0,075 g de sulfato ferroso y 9,8 g de formaldehído-sulfoxilato sódico en 60 g de agua desalada; 2) con una solución de 9,8 g
20. de terc.-butilhidroperóxido en 60 g de acrilnitrilo.
- La polimerización comienza después de 2-3 horas.
- En el transcurso de la reacción se agregan las siguientes inyecciones:
25. Con un rendimiento del 4%, 24 g de pirofosfato sódico en 750 g de agua.
- Con un rendimiento del 12%, 30 g de terc.-dodecilmercaptano disueltos en 60 g de acrilnitrilo.
- Con un rendimiento del 60%, 60 g de un al-
30. quilsulfonato con 12-16 átomos de carbono, 48 g de un

341293 -23-



producto de condensación de ácido naftalinsulfónico y formaldehído así como 120 g de un producto de etoxilización de alcohol laurílico con 20 moles de óxido de etileno, disueltos en 750 g de agua.

5. Cuando el latex ha alcanzado una concentración de 47-48% en peso (rendimiento 94-96%) se para la polimerización mediante adición de una solución de 120 g de ditionito sódico, 6 g de etilendiamina -N,N'-tetraacetato de sodio así como 24 g de un producto de etoxilización de alcohol laurílico con 20 moles de óxido de etileno en 900 g de agua.

10.

De la emulsión de polimerización se retiran los monómeros en exceso, después de agregar agente protector contra el envejecimiento, mediante destilación en vacío a 40°C. Se obtiene un látex estable con un contenido de polímero del 48-49% en peso.

15.

Según las instrucciones dadas en el Ejemplo 7 se preparan látices aún estables con un contenido en polímero del 48-49% en peso de los monómeros siguientes:

20.

- a) 58% en peso de butadieno.
35% en peso de acrilonitrilo
2% en peso de ácido metacrílico
5% en peso del compuesto $H_2C = CH-CO-NH-CH_2-NH-CO-CH_2-Cl$

25.

- b) 56% en peso de butadieno
35% en peso de acrilonitrilo
3% en peso del compuesto $H_2C=CH-CO-NH-CH_2-NH-CO-CH_2-Cl$

30.

- 2% en peso de metacrilato de β -hidroxi-



propilo 341293

4% en peso de ácido metacrílico

c) 58% en peso de butadieno

35% en peso de acrilonitrilo

5. 3% en peso de $H_2C = CH-CO-NH-CH_2-NH-CO-CH_2-Cl$

2% en peso de $H_2C = \underset{\substack{| \\ CH_3}}{C}-CO-NH-CH_2-NH-CO-CH_2-Cl$

2% en peso de ácido metacrílico

Las dispersiones así obtenidas se pueden emplear, como descrito en el ejemplo 6, para la preparación de estampados sobre algodón o celulosa sólidos al hervor, al lavado, al frote y al fregado.

10.

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 nº F 49 379 IVc/8m de 3 de junio de 1966 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA TEÑIR O ESTAMPAR MATERIALES FIBROSOS"; caracterizándose por lo siguiente:

15.

20.

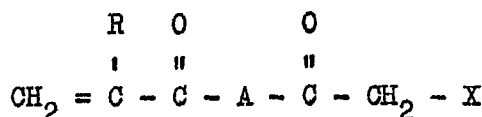
25.

1ª - Procedimiento para teñir o estampar materiales fibrosos, mediante pigmentos y emulsiones

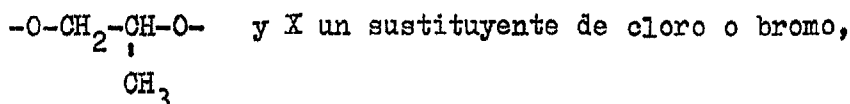
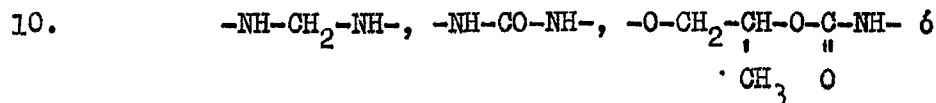
341293 -25-



acuosas de copolímeros reticulados, caracterizado porque a dichos materiales fibrosos, preferentemente de celulosa natural o regenerada, se les añaden emulsiones de copolímeros constituidas por monómeros olefinicamente insaturados, en caso dado conteniendo grupos hidroxilo, de un 0,2 hasta 50% en peso de polímeros derivados del ácido acrílico y/o metacrílico, de fórmula general



en la que R significa hidrógeno o CH_3 , A un radical



y de un 0,2 hasta 20% en peso de polímeros de acrilato de hidroxialquilo y/o metacrilato de hidroxialquilo, calentándose el material fibroso, así tratado, en medio alcalino a temperaturas comprendidas entre 80 y 160°C.

15. 2ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque a las pastas de estampación o baños de teñido se añaden álcalis o agentes donadores de iones OH^- .

20. 3ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se emplean pastas de estampación o baños de teñido libres de álcalis o agentes donadores de iones OH^- y, después de estampar o teñir se calienta en medio alcalino.

25.

341293 -26-



4ª - Procedimiento según la reivindicación

1ª, caracterizado porque las emulsiones acuosas de copolímeros contienen adicionalmente, otros agentes aglutinantes y/o otros agentes auxiliares usuales.

5.

5ª - Procedimiento para teñir o estampar materiales fibrosos, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria

Esta Memoria consta de veintiseis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

2 JUN 1937

FARBENFABRIKEN/BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

J. GOMEZ ACEVEDO Y MODER
p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz