

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



19 ES	21	NUMERO	436.543	20 AI
	22	FECHA DE PRESENTACION	11 NOV. 1976	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 24 18 076.5	13.4.74	Rep. Federal Alemana

43 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C09B/D06P	

54 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PREPARADOS DE COLORANTE EN FORMA GRANULADA O PULVERULENTA.

71 SOLICITANTE (S)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

75 INVENTOR (ES)
Dr. Johannes Eibl., Dr. Erhard Schellmann., Dr. Karlheinz Wolf

73 TITULAR (ES)

72 REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEBO.

El objeto de la invención es un procedimiento para la obtención de preparados de colorante en forma granulada o pulverulenta, que se caracteriza porque dispersiones o, preferentemente, soluciones de colorantes y, en caso dado, plastificantes, agentes tensioactivos así como otros agentes auxiliares, se pulverizan en fusiones de cera y/o resinas.

Como componente resina o bien cera para la obtención de los preparados de colorante entran en consideración todas las resinas o bien ceras naturales o sintéticas, que sean insolubles o de difícil disolución en agua, por ejemplo, ceras de parafina, ceras de polietileno y polipropileno, resinas de estireno-acrilonitrilo, resinas de maleinato, resinas de poliamida, resinas de cetona, resinas de colofonio o resinas con una proporción predominante de colofonio, resinas de PVC, copolímeros de cloruro de vinilo o de cloruro de vinilideno, éter de celulosa, éster de celulosa, copolímeros de PVC o acetato de polivinilo o las mezclas de estas resinas. Una gran parte de estas resinas y ceras se mencionan en Lackrohstoff-Tabellen de Erich Karsten (Verlag, R. Vincentz, Hannover) así como en Ullmann's Enzyklopädie der techn. Chemie, tomo 8, páginas 393-448; tomo 18, páginas 262-305. Tienen preferencia las parafinas o bien poliolefinas con puntos de plastificación superiores a 50°C.

Como plastificantes entran en consideración, por ejemplo, los ésteres alquílicos del ácido fosfórico y ácido ftálico, tales como fosfato trioctílico, ftalato dibutílico, ftalato dioctílico.

Como agentes tensioactivos se pueden emplear los agentes tensioactivos aniónicos o catiónicos, especialmente los productos de adición de óxido etilénico u óxido propilénico a fenoles alquílicos, alcoholes alquílicos o ácidos carboxílicos de

cadena larga, así como productos de condensación de naftalina, formaldehído y  $H_2SO_4$ , aminas y sales amónicas, especialmente aminas de cadena larga o cíclicas o sus sales.

5 Los preparados de colorante pueden contener un 0,1 hasta 50 %, referido al sólido, de plastificante y/o agentes tensioactivos.

10 Ulteriores agentes auxiliares, que se pueden emplear, son las ftalimidas N-sustituídas, los ácidos silícicos de alto peso molecular, úrea o talco, que pueden estar contenidos en los preparados en proporciones de un 0 a 20 % en peso.

15 La selección del colorante depende esencialmente del empleo final particular de los preparados. En principio, se pueden emplear todos los colorantes hidrosolubles e hidrosolubles usuales de las más distintas clases químicas, incluyendo los blanqueadores ópticos.

La proporción cuantitativa de colorante en los preparados asciende por lo general a un 5 hasta 80 %, preferentemente un 15 a 35 %.

20 Los preparados de colorantes preferentes se componen de la manera siguiente:

- 15 - 35 % en peso de colorante
- 85 - 65 % en peso de resina o bien cera y, en caso dado
- 1 - 10 % en peso de plastificante y/o
- 1 - 10 % en peso de agentes tensioactivos y/o
- 25 1 - 10 % en peso de otros agentes auxiliares.

El tamaño de partícula de los preparados puede variar entre amplios límites y asciende por lo general a un 5 hasta 800  $\mu m$ , así como preferente, es decir, según la finalidad de empleo

a) 10 a 40  $\mu\text{m}$  y

b) 40 hasta 800  $\mu\text{m}$ , preferentemente 70 hasta 400  $\mu\text{m}$ .

5 Para la obtención de los preparados se parte por lo general convenientemente mezclando intensamente el colorante primeramente en forma discontinua en una caldera de agitación o en forma continua en un tornillo sinfín con la resina o cera hidrosoluble y calentando, seleccionándose la temperatura de manera que la solución o dispersión del colorante formada en la fusión de resina o de cera se pueda pulverizar bien. El procedimiento continuo se empleará ventajosamente para colorantes 10 sensibles a la temperatura, ya que aquí el tiempo de la solitud térmica se puede mantener muy reducido. La fusión se pulveriza entonces en forma en sí conocida con una tobera de un solo material o de dos materiales o un disco pulverizador en un gas 15 frío o en un líquido frío. Por el contacto con el gas o el líquido solidifican las partículas de colorante a un granulado esférico. Al pulverizar en un gas se obtiene directamente el producto final, al pulverizar en un líquido se precisa un ulterior secado, si no se desea el producto final en forma de una suspensión. La pulverización se puede realizar mediante selección de 20 un órgano pulverizador adecuado, de manera que los diámetros de las partículas de los granulados esféricos formados se encuentren prácticamente en su totalidad dentro de los márgenes preferentes.

25 El margen preferente de 10 a 40  $\mu\text{m}$  se obtiene empleando toberas de un solo material con altas presiones previas hasta 200 bar, preferentemente hasta 100 bar o empleando toberas de dos materiales. El margen preferente de 40 hasta 800  $\mu\text{m}$  se obtiene pulverizando con toberas de un solo material a presiones 30 de hasta 100 bar. La viscosidad de la fusión puede ascender en el caso de las toberas para un solo material hasta 500 cP,

en el caso de las toberas para dos materiales hasta 2000 cP.

Según el estado de la técnica se amasa el colorante con las resinas o las ceras y a continuación se solidifica sobre cilindros refrigeradores o bandas enfriadoras y se moltura. Este procedimiento tiene desventajas, ya que después de la molturación sólo una fracción del producto se encuentra dentro del margen de la granulometría deseada. La obtención según la presente invención representa, por lo tanto, un considerable progreso técnico.

Los preparados que se obtienen según la presente invención están libres de polvo y son fluidos cuando el tamaño de partícula se encuentra por encima de unos 40  $\mu\text{m}$ ; tienen, sin embargo, un alto peso específico y no son higroscópicos. Según la resina o cera empleada se disolverán los preparados de colorante en medios orgánicos, formándose dispersiones de colorante o soluciones de colorante finamente dispersas, según la solubilidad de los colorantes. Además, los preparados se pueden repartir bien en medios acuosos espesados, con lo que se obtienen pastas de estampación de buena aplicación por rasqueta, ya que según el tamaño de partícula de los preparados de colorante se obtienen unos efectos de salpicado limitados o estampaciones superficiales.

Tienen especial preferencia los preparados de colorante, en los cuales el colorante está disuelto en la cera o en la resina. Se trata aquí de soluciones sólidas del colorante en la cera o la resina.

Para los preparados obtenidos según el nuevo procedimiento se ofrecen múltiples posibilidades de uso:

Son adecuados, por ejemplo, para teñir bencina, aceite de calefacción, materiales sintéticos o para la preparación

de colorantes de estampación y lacas. En caso de que el tamaño de partícula de los preparados sea superior a 40  $\mu$ m, se destacan además por una fácil dosificabilidad. Los preparados de colorante para estos terrenos de aplicación contienen resinas o ceras, que se disuelvan bien en los medios de aplicación correspondientes, por ejemplo, para el teñido de bencina o de aceite de calefacción, resinas o ceras, tales como asfaltos, bitumenos, alquitranes o ceras de parafina, para la preparación de colorantes de estampación o lacas, resinas o ceras, tales como resinas de maleinato, resinas de colofonio, resinas de cetona o copolímeros de cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno. Como colorantes se emplean para estos terrenos de aplicación los colorantes usuales, por ejemplo, colorantes solubles en grasa, así llamados Solvent Dyes, tal y como se describen en el Colour Index, colorantes de pigmento o colorantes de dispersión.

Otro terreno de aplicación lo representa la estampación de textiles en húmedo clásica (estampación Acremin<sup>(R)</sup>), donde empleándose un aglutinante adecuado y granulados de colorante con tamaños de partícula de 40-400  $\mu$ m, preferentemente 70-100  $\mu$ m resultan posibles estampaciones de salpicado sobre fibras sintéticas, vegetales o mezclas de fibras sintéticas y vegetales. Pero también es posible con preparados adecuados, que contienen preferentemente colorantes de dispersión, estampar primeramente un portador intermedio (papel) y transferir según el procedimiento de transferencia efectos de salpicado sobre mercancías de, preferentemente, materiales fibrosos sintéticos. Al emplear preparados de colorante de tamaño de partícula correspondiente (inferiores a 40  $\mu$ m) se pueden obtener también estampaciones superficiales.

Preferentemente se emplean los preparados de la presente invención, sin embargo, para la preparación de pastas de

estampación para producir efectos de salpicado sobre materiales preferentemente de fibras sintéticas. Las pastas de estampación empleadas para ello son, ante todo, de naturaleza acuosa y contienen, además de los granulados de colorante de la presente in-  
5 vención con tamaños de partícula de 40 hasta 400  $\mu$ m, preferentemente 70 hasta 400  $\mu$ m (0,4-4 % en peso), de agentes espesadores para la estampación usuales (40-50 % en peso). El resto es agua.

Por ejemplo, para la obtención de efectos de salpicado se procede como sigue:  
10

El preparado de colorante pulverulento se introduce y agita en un espesamiento de estampación acuoso, por ejemplo, una solución al 5-10 % de un éter de harina de algarroba. Después se estampan, impregnan o extienden (con una rasqueta) este  
15 preparado sobre los sustratos deseados, blancos o previamente teñidos, después se seca y mediante aire caliente o un gas inerte se fija durante 3 a 1 minuto entre 170 hasta 200°C. Además, la fijación se puede realizar también con vapor de agua bajo presión atmosférica, preferentemente, sin embargo, bajo sobre-  
20 presión. Los tiempos de fijación se encuentran en este caso entre 15 y 60 minutos. Después de lavar el espesador se obtiene un efecto de salpicado teñido sobre un fondo sin teñir o bien previamente teñido. Pero también se pueden estampar varios preparados de colorante con colorantes de distintos colores bajo  
25 las mismas condiciones, obteniéndose salpicados de tonalidades de color distintas.

Sustratos adecuados son tejidos, tricotados, láminas, vellones y similares de poliésteres aromáticos, superpoliamidas sintéticas, ésteres de celulosa, etc.

30 Como colorantes entran, ante todo, en consideración

los colorantes de dispersión, especialmente los colorantes azó-  
cos y antraquinónicos, tal y como se describen, por ejemplo, en  
Colour Index, 3ª edición (1971), tomo 2, páginas 2479-2742 o  
en Ullmann's Enzyklopädie der techn. Chemie, tomo 4, páginas 128  
5 y siguientes, y tomo 3, páginas 726 y siguientes. Tienen prefe-  
rencia los colorantes que subliman a partir de 160°C.

Otro terreno de empleo preferente de los preparados  
de la presente invención es un nuevo procedimiento para la es-  
tampación de materiales fibrosos laminares de pelo alto por el  
10 procedimiento de estampación por tamiz, donde preparados de co-  
lorantes pulverulentos se aplican a través de un tamiz sobre el  
material fibroso, a continuación se fija y, en caso dado, los  
componentes no fijados de los preparados de colorante se retiran  
por succión o lavado.

15 Bajo "materiales fibrosos laminares de pelo alto" se  
entienden, en el sentido de la presente invención, los terciopelos,  
vellones, fieltros, pieles y, ante todo, tapices. Espe-  
cialmente adecuados son los tapices de pelo alto de materiales  
fibrosos sintéticos hidrófobos, tales como, por ejemplo, aqué-  
20 llos de poliamidas, poliacrilonitrilos, poliuretanos, poliolefi-  
nas, triacetato de celulosa y, preferentemente, de poliésteres  
aromáticos.

Para esta finalidad de empleo especial se recomiendan  
preparados de colorante con una granulometría de 5 a 40 µm y  
25 materiales de carga de un 0-3,0 % en peso, referido al colorante  
empleado.

La selección del colorante depende de la naturaleza  
del material a estampar. Las poliamidas sintéticas se tiñen, por  
ejemplo, con los colorantes complejos de metal usuales de la  
30 serie azóica, pero también con los colorantes ácidos conocidos

de la serie azóica y antraquinónica. Para teñir el poliéster, las poliolefinas, pero también las poliamidas sintéticas son adecuados, ante todo, los colorantes de dispersión usuales, tales como los colorantes azóicos, antraquinónicos, estirílicos, nitro, perinónicos y quinoftalónicos.

Tienen preferencia los colorantes de dispersión sublimables, tal y como se emplean en la así llamada estampación por transferencia.

Las fibras de poliacrilonitrilo se tiñen con los colorantes básicos usuales, que contienen un grupo amonio. Especialmente adecuadas son las bases de colorante libre sublimables de la serie trifenilmetánica y azometínica.

La aplicación de los preparados de colorante se puede realizar en forma continua o discontinua mediante rasqueta, cepillos o, preferentemente, soplado.

A continuación se alimenta la mercancía así estampada a un grupo fijador horizontal, donde los colorantes se fijan por vapor sobrecalentado (175-185°C), rayos calorífugos (rayos infrarrojo) o por una corriente de aire caliente estrangulada (170-220°C) en el plazo de 1-2 minutos.

Al estampar con colorantes hidrosolubles y fijar por vaporización es generalmente necesario un proceso de lavado ulterior.

Finalmente son unos tipos especiales de los preparados de la presente invención también adecuados para la obtención de colorantes de estampación - preferentemente colorantes para la impresión off-set - para estampar soportes auxiliares (por ejemplo, papel) para la así llamada estampación por transferencia (véase Colour Index, 3ª edición, tomo 2, página 2480 así como las patentes francesas 1 223 330, 1 334 829 y 1 585 119).

Como colorantes entran en consideración todos los colorantes usuales para la estampación por transferencia, que subliman a 120 hasta 220, preferentemente 160-210°C.

5 Resinas o bien ceras adecuadas para la obtención de estos preparados especiales son preferentemente las resinas o ceras que se disuelven en los disolventes empleados para la preparación de los colorantes de estampación, por ejemplo:

10 Resinas de maleinato, resinas de colofonio, resinas de cetona, copolímeros de cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno.

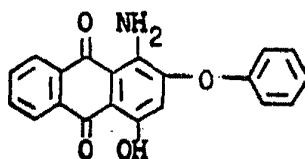
El procedimiento de la presente invención para la obtención de los preparados de colorante así como su empleo se describe a continuación con más detalle.

#### Ejemplos

15 A Obtención de los preparados de colorante

#### Ejemplo 1 A

450 g de un colorante rojo insoluble en agua de fórmula



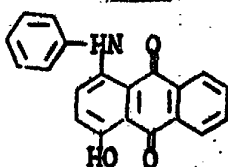
20 se funden con 2550 g de cera de parafina EH 100, que tiene un punto de fusión de 90-94°C, en un aparato provisto de agitador a 190°C. Después se pulveriza la fusión al aire a través de una tobera para un solo material. El granulado formado tiene una granulometría de 70-400 µm.

Ejemplo 2 A

Como en el ejemplo 1 A se prepara una fusión de colorante-cera de parafina y se pulveriza al aire a través de una tobera para dos materiales. El granulado formado tiene una granulometría inferior a 40  $\mu\text{m}$ .

Ejemplo 3 A

Por hora, se funden 12 kg de una mezcla, compuesta de un 15 % en peso de un colorante azul insoluble en agua de fórmula



10

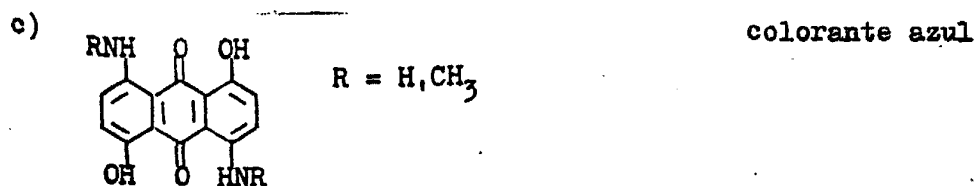
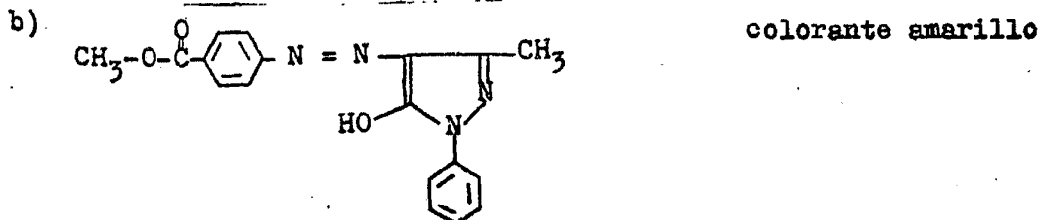
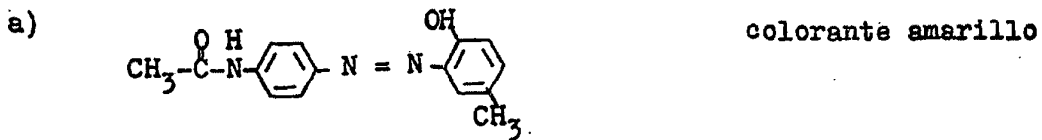
y 85 % en peso de cera de parafina EH 100 (punto de fusión 90-94°C) en un tornillo sinfín subiéndose a una temperatura alrededor de 190°C. La fusión se pulveriza al aire a través de una tobera para dos materiales y solidifica. El granulado formado tiene una granulometría inferior a 40  $\mu\text{m}$ .

Ejemplo 4 A

Como en el ejemplo 3 A se prepara una fusión, que se pulveriza al aire con una tobera para un solo material donde solidifica. El granulado tiene una granulometría de 70-400  $\mu\text{m}$ .

20 Ejemplo 5 A

Como en el ejemplo 1 A hasta 4 A se prepararon además granulados de colorante con los siguientes colorantes:



5 Ejemplo 6 A

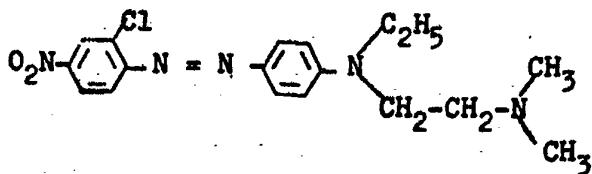
Como en el ejemplo 1 A se funde una mezcla de 450 g del colorante mencionado en el ejemplo 1 A y 2550 g de una resina de maleinato que tiene un punto de fusión de 110-120°C y un índice de acidez de 210, a una temperatura de 210°C y se pulveriza al aire a través de una tobera de un solo material.

10

Ejemplo 7 A

Como en el ejemplo 1 A se funde una mezcla de 450 g de un colorante catiónico rojo de la siguiente constitución

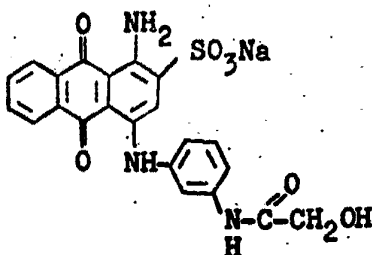
5



cuaternizado con sulfato dimetilico, y 2550 g de cera de parafina EH 100, que tiene un punto de fusión de 90-94°C, a una temperatura de 210°C y se pulveriza al aire a través de una tobera para un solo material.

10 Ejemplo 8 A

Como en el ejemplo 7 A se pulveriza una fusión de 2550 g de cera de parafina EH 100 (punto de fusión 90-94°C) y 450 g de un colorante azul de fórmula



15 B Empleo de los preparados de colorante

Ejemplo 1 B

Preparación de efectos de salpicado

20 g del preparado de colorante descrito en el ejemplo 1 A se in-  
troducen y agitan en 500 g de Indalca PA<sup>®</sup> 1 (derivado de harina  
5 de algarroba) al 4 % en agua y se complementa al kilo con  
480 cc de agua. Esta pasta de estampación se estampa sobre un  
tejido de poliéster, se seca, se fija con aire caliente durante  
un minuto a 170<sup>o</sup>C y se lava.

10 Se obtiene un efecto de salpicado rojo claramente des-  
tacado.

Ejemplo 2 B

Como en el ejemplo 1 se preparan efectos de salpicado  
rojo, pero en lugar del tejido de poliéster se estampan en cada  
caso

- 15 a) un tejido de poliamida,  
b) un tejido de triacetato.

Ejemplo 3 B

20 En un aglutinante de emulsión, obtenido de copolímeros  
de acrilato de butilo, estireno, vinilisobutiléter y el metil-  
éter de la metacrilmetilolamida y una solución acuosa de un con-  
densado de formaldehído, un emulsionante (alcohol estearílico +  
10 moles de óxido etilénico) y una solución de poliacrilato amó-  
nico (10 %) se introducen y agitan en 30-40 % de bencina (punto  
de ebullición 160-220<sup>o</sup>C). Después se introducen 30 g del prepara-  
do de colorante descrito en el ejemplo 1 A en un kilo del emul-  
sionante aglutinante de arriba y con esta pasta se preparan es-  
tampaciones sobre tejidos de poliéster. Después de fijar durante  
25 1 minuto a 160-170<sup>o</sup>C se obtienen efectos de salpicado rojos

claros. La emulsión de bencina disuelve el preparado de colorante sólo muy lentamente, por lo que no se obtienen superficies teñidas entre los salpicados.

Ejemplo 4 B

5           Se procede como en el ejemplo 3 B, pero se emplea el preparado de colorante descrito en el ejemplo 2 A con una granulometría inferior a  $40 \mu$  y se estampa un papel ( $80 \text{ g/m}^2$ ). El papel estampado, secado, se calienta en una instalación de termopresión durante 30 segundos en contacto con un tejido de poliéster a  $170^\circ\text{C}$ . Por el procedimiento de transferencia se obtiene una estampación de teñido superficial.

10

Ejemplo 5 B

20 g del preparado de colorante descrito en el ejemplo 1 A se introducen en una combinación de aglutinante libre de bencina usual en el mercado para la estampación de pigmento húmedo del tipo concentrado Acramin<sup>(R)</sup> con Acramin SLN<sup>(R)</sup> (aglutinante de acrilato) y Acramin 3232<sup>(R)</sup> (aglutinante de acrilato) y con esta pasta de estampación se estampa un tejido de algodón. Después de secar y condensar se obtiene un efecto de salpicado claro de color rojo. El colorante de dispersión es aquí por la solución original en la parafina tan claro como sólo aparece en el poliéster.

15

20

Ejemplo 6 B

Se procede como en el ejemplo 5 B, pero el preparado de colorante descrito en el ejemplo 2 A de una granulometría inferior a  $40 \mu$  se estampa sobre un tejido mixto de poliéster-  
algodón de la composición 67/33. Después de secar y fijar con vapor HT (vapor de agua recalentado) a  $170^\circ\text{C}$  durante 3 minutos

25

se obtiene una estampación muy brillante de muy buenas solideces, especialmente muy buena solidez al lavado y al roce.

Ejemplo 7 B

5 El preparado de colorante descrito en el ejemplo 2 A se aplica por rasqueta sobre un tejido de pelo de poliéster a través de una gasa de tamiz basta (27 hilos/cm<sup>2</sup>) y se expone en una zona horizontal a una calefacción por microondas cortas (15 segundos 170°C) y a continuación se fija ulteriormente mediante vapor neutro o bien vapor HT (120-140°C). Se obtiene una  
10 estampación que penetra profundamente en el pelo y que no exige ningún lavado.

15 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.

REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para la obtención de preparados de colorante en forma granulada o pulverulenta, caracterizado por que dispersiones o, preferentemente, soluciones de colorantes y, en caso dado, plastificantes, agentes tensioactivos, así como otros agentes auxiliares, se pulverizan en fusiones de ceras y/o resinas insolubles, o bien de difícil solubilidad en agua.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación, caracterizado porque la fusión se pulveriza a gránulos con granulometría de 5 a 40 um.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como colorante se emplean colorantes de dispersión.

15 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como colorante se emplean colorantes de dispersión que subliman en la zona de 140 a 210°C.

20 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como resinas o ceras se emplean resinas de poliole fina y ceras de parafina con puntos de plastificación superiores a 50°C.

6.- Procedimiento para la obtención de preparados de colorante en forma granulada o pulverulenta, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 18 hojas escritas a máquina  
por una sola cara.

Madrid, 11 NOV. 1976

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

GÓMEZ ACEBS Y MORET

en p. Firmado: L. Costa Fernández

