

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO	19 AI
	21 465.979	
	22 FECHA DE PRESENTACION	
	13-1-78	

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

**PATENTE DE INVENCION**

50 PRIORIDADES:		
51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
77 01015	14-1-77	FRANCIA
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08F//C08J//C08L//C09D	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
54 TITULO DE LA INVENCION		
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA DISPERSION ACUOSA DE COPOLIMERO.		
71 SOLICITANTE (S)		
PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN-		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
25 boulevard de l'Amiral Bruix-75116 PARIS (Francia)		
72 INVENTOR (ES)		
René Decamp; Jean-Claude Leveque; Jacques Pailler y Jean Perronin; todos ellos de nacionalidad francesa.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU.		

1 La presente invención, realizada en las dependen-  
cias de la Firma solicitante, tiene por objeto nuevas dis-  
persiones acuosas de copolímeros que se pueden solubilizar,  
5 su preparación y su utilización en composiciones acuosas  
para impresión o recubrimiento, en particular para la im-  
presión heliográfica, flexográfica o serigráfica de diver-  
sos soportes tales como las superficies metálicas, los ma-  
teriales plásticos y sobretudo los soportes fibrosos tales  
10 como el papel, el cartón, los no tejidos, la madera y el  
cuero. Son adecuadas igualmente para la impresión textil,  
así como para la preparación de composiciones no coloreaa-  
das destinadas para obtener un efecto de barniz.

15 Para la impresión de los soportes fibrosos menciona-  
dos anteriormente es conocido utilizar composiciones consti-  
tuidas por soluciones de resinas en disolventes orgánicos.  
Sin embargo, además de los riesgos de inflamación y de  
explosión, estas composiciones plantean un problema de con-  
taminación atmosférica y se van sustituyendo progresivamen-  
te por las composiciones acuosas totalmente desprovistas  
20 de estos inconvenientes.

25 Hasta ahora, las composiciones acuosas para impre-  
sión heliográfica, flexográfica y serigráfica sobre papel  
y soportes parecidos utilizan como ligantes resinas natu-  
rales como la goma laca y los ésteres de colofonia, artifi-  
ciales como las resinas colofónicas modificadas mediante  
anhídrido maleico, o sintéticas como las resinas poliésteres  
o acrílicas. Sin embargo, el coste elevado de las re-  
sinas naturales y artificiales, debido a su rareza, y las  
malas solideces respecto al agua de las resinas poliésteres  
30 o acrílicas, en particular su mala solidez al secado hú-

1       medo, constituyen un handicap sensible en su utilización.

          Ulteriormente, la utilización de dispersiones acuosas de copolímeros ha permitido obtener excelentes solideces con respecto al agua de las impresiones, pero con el inconveniente de coalescer demasiado fácilmente, y por consiguiente secar demasiado rápidamente y rellenar los grabados de los rodillos de impresión o recubrimiento.

          En la patente francesa No. 2.294.193 se ha descrito la preparación de ligantes diluibles en agua para colores de impresión, por copolimerización, en un disolvente orgánico, de ésteres del ácido acrílico, de compuestos aromáticos vinílicos y de ácidos monocarboxílicos insaturados.

10       De acuerdo con esta patente, los copolímeros así obtenidos deben contener del 7 al 20% de ácido acrílico o metacrílico para ser diluibles ulteriormente en medio acuoso en presencia de agentes alcalinos. Sin embargo, las impresiones obtenidas con estos ligantes solo presentan una mediocre solidez al agua. Por otra parte, las soluciones orgánicas de los copolímeros de la patente anteriormente citada son

15       muy viscosas en el transcurso de la copolimerización y conducen además a tintas que contienen necesariamente un disolvente orgánico. Esto trae consigo una mala compatibilidad con las dispersiones acuosas de colorantes o de pigmentos; estos últimos se vuelven a aglomerar en su mezcla

20       con los ligantes, se produce una baja anormal del rendimiento colorístico de las impresiones.

          Ahora se ha encontrado, conforme a la presente invención, nuevas dispersiones acuosas de copolímeros, solubilizables sin utilización de disolvente terciario orgánico mediante simple adición de un agente alcalino, que

25

30

1 permiten preparar composiciones acuosas para impresión o  
recubrimiento que tienen excelentes propiedades.

5 Las nuevas dispersiones acuosas de acuerdo con la  
invención tienen un pH comprendido entre 2 y 7 y contienen  
un copolímero cuya temperatura de transición vítrea  
se encuentra comprendida entre -60 y +140°C, preferentemen-  
te entre -30 y + 100°C y el valor K entre 20 y 130, prefe-  
rentemente entre 20 y 80, conteniendo el mencionado copolí-  
mero en forma interpolimerizada:

- 10 a) del 0,75 al 5,75% en peso de uno o varios monó-  
meros seleccionados entre el  
ácido acrílico, el ácido meta-  
crílico, el ácido crotonico, el  
15 ácido itacónico, el anhídrido  
maleico y los semi-ésteres del  
ácido maleico,
- b) del 50 al 99,25% en peso de uno o varios monómeros  
seleccionados entre los ésteres  
del ácido acrílico o metacrílico  
20 con un alcohol que contiene de 1  
a 18 átomos de carbono y los éste-  
res vinílicos de ácidos carboxíli-  
cos que comprende de 1 a 18 átomos  
de carbono o de ácidos minerales,
- 25 c) del 0 al 49,25% en peso de uno o varios monóme-  
ros monoetilénicos, distintos a  
los ésteres anteriormente cita-  
dos, que forman homopolímeros  
insolubles en agua, y
- 30 d) del 0 al 5% en peso de uno o varios monóme-  
ros monoetilénicos que llevan

1 por lo menos un grupo polar, te-  
niendo la dispersión acuosa un  
porcentaje de materias secas  
comprendido entre el 20 y el 50%,  
5 preferentemente del 20 al 40% en  
peso.

10 Las dispersiones acuosas de acuerdo con la inven-  
ción pueden prepararse por copolimerización de los monóme-  
ros en emulsión acuosa de acuerdo con procedimientos cono-  
cidos, con o sin introducción de coloides y/o de agentes  
tensio-activos, iniciándose la copolimerización mediante  
0,01 al 5%, preferentemente del 0,1 al 1,5% de un cataliza-  
dor soluble en agua y realizada en presencia del 0,01 al 5%  
de un agente de transferencia de cadena.

15 Como ejemplos de ésteres de ácido acrílico o meta-  
crílico utilizables como monómeros (b), se pueden citar  
los acrilatos de metilo, de etilo, de butilo, de isobutilo,  
de hexilo, de heptilo, de 2-etilhexilo, de isooctilo, de  
bencilo, de monoalquiléteres de alquilenglicol, de N-metil  
20 N-[2-(perfluorocetil) etil-sulfonil]2-aminoetilo, los  
metacrilatos de metilo, de etilo, butilo, hexilo, heptilo,  
laurilo, estearilo, ciclohexilo y trifluoroetilo.

25 Como ejemplos de ésteres vinílicos utilizables  
igualmente como monómeros (b), se puede citar el cloruro  
de vinilo, el acetato de vinilo, el propionato de vinilo,  
los ésteres vinílicos de los ácidos conocidos en el merca-  
do bajo el nombre de "Versatic acids", el isobutirato de  
vinilo, el senecioato de vinilo, el laurato de vinilo, el  
isodecanoato de vinilo, el estearato de vinilo.

30 Como ejemplos de monómeros monoetilénicos (c) que

1 forman homopolímeros insolubles en agua, se puede citar el  
etileno y sus derivados tales como el propileno y el iso-  
butileno, los halogenuros de vinilideno como el cloruro  
5 de vinilideno, el estireno y sus derivados tales como el  
viniltolueno, el  $\alpha$ -metil-estireno y el  $\alpha$ -cianometil-esti-  
reno.

Por monómeros (d) que tienen un enlace etilénico y  
por lo menos un grupo polar, se entienden ciertos monóme-  
ros que tienen por lo menos un grupo capaz de reaccionar  
10 eventualmente con otro monómero, otro compuesto, o con el  
sustrato propiamente dicho para establecer una reticula-  
ción. Estos grupos reactivos son bien conocidos y pueden  
ser por ejemplo los grupos OH, NH<sub>2</sub>, NH-alquil, SC<sub>3</sub>H, SO<sub>3</sub>Me  
(Me = metal alcalino), epoxi, CN, CHO. Como ejemplos de  
15 tales monómeros, se pueden citar los acrilatos y metacri-  
lato hidroxialquílicos como el mono-acrilato de etilen-  
glicol, el mono-metacrilato de propilen-glicol, los acri-  
lato y metacrilato de polialquilen-glicoles, el alcohol  
alílico, el alilglicolato, el isobutenodiol, el aliloxi-  
20 etanol, la acrilamida, la metacrilamida, las maleamida y  
maleimida, la N-(cianoetil)-acrilamida, la N-isopropil-  
acrilamida, la diacetona-acrilamida, las N-(hidroximetil)-  
acrilamidas y metacrilamidas, las N-(alcoxi-metil)-acril-  
25 amidas y metacrilamidas, los derivados hidroximetilados  
del carbamato de isobuteno-diol, los ácidos vinilsulfóni-  
co y p-estirenosulfónico y sus sales alcalinas, el 3-amino  
crotononitrilo, la mono-alil-amina, las vinil-piridinas,  
el acrilato y metacrilato de glicidilo, el alilglicidiléter,  
el acrilonitrilo, el metacrilonitrilo, el 2-cloroacri-  
30 nitrilo, el metilenglutaronitrilo, los ciano-acrilatos de

1 alquilo como el ciano-acrilato de isopropilo, el acrilato  
y el metacrilato de dimetilamino-etilo, la acroleína, la  
metilvinilcetona, la N-vinilpirrolidona y el N-vinilcarba-  
zol.

5 Los agentes tensoactivos utilizables para la copo-  
limerización de los monómeros en emulsión acuosa pueden  
tener un carácter aniónico y/o no iónico y/o catiónico y/o  
anfótero. La parte hidrófoba del agente tensoactivo puede  
10 ser un resto de hidrocarburo fluorado o no. A título de  
ejemplos de agentes tensoactivos, se pueden citar los al-  
quilsulfatos alcalinos como el dodecilsulfato de amonio,  
de sodio o de potasio, el dodecilpoli-glicol eter sulfato  
de sodio, el sulfuricinato de sodio, las sales alcalinas  
de dialquilsulfosuccinatos y de alquilsulfosuccinamatos,  
15 los alquilsulfonatos como las sales alcalinas de parafinas  
sulfonadas, las sales de ácidos grasos como el laurato de  
sodio, el oleato o el abietato de trietanolamina, los  
alquilaril-sulfonatos como el dodecil-benceno-sulfonato  
de sodio, los sulfatos alcalinos de alquifenoles oxietile-  
20 nados, los ésteres de ácidos grasos y de polioles como el  
mono-oleato de anhidrosorbitol o el mono-laurato de glice-  
rol, los productos de condensación del óxido de etileno  
con alcoholes, alquifenoles, polipropilen-glicoles, ami-  
nas, amidas, y ácidos, como el producto de condensación de  
25 un mol de alcohol oleico con 20 moles de óxido de etileno,  
el producto de condensación de un mol de alcohol laurico  
o de nonil-fenól con 10 moles de óxido de etileno.

30 La copolimerización puede realizarse en presencia de  
coloides tales como el alcohol polivinílico, la carboxime-  
til-celulosa, la metil-celulosa, la hidroxietil-celulosa,

1 el alginato de sodio, los polímeros o copolímeros acrílicos o metacrílicos o sus sales solubles en agua, los copolímeros de estireno-anhídrido maleico, de diisobutileno-anhídrido maleico o sus sales solubles en agua.

5 La copolimerización puede efectuarse igualmente en presencia de otros ingredientes bien conocidos en la técnica de la polimerización en emulsión, tales como: agentes quelantes, tampones, sales de ácidos minerales u orgánicos, adyuvantes susceptibles de regular el pH, agentes hidrotropos o estabilizantes.

10 Para iniciar la reacción de copolimerización, se utiliza un catalizador soluble en agua, capaz de producir radicales libres, preferentemente compuestos peroxigenados, como el persulfato de sodio, de amonio o de potasio, los perboratos alcalinos, el agua oxigenada, el peróxido de sodio o de bario, el hidropéroxido de cumeno, el hidropéroxido de butilo, el ácido peracético, los óxidos de aminas, el nitrato cérico y de amonio. Se pueden utilizar también como iniciadores el ácido 4,4'-azo bis-(4-cianopetanoico) y sus sales alcalinas. Las cantidades de catalizador a utilizar pueden variar entre 0,01 y 5% con relación al peso de los monómeros a copolimerizar, preferentemente del 0,1 al 1,5%.

25 La copolimerización se realiza generalmente a un pH que va de 2 a 7 y a una temperatura comprendida entre 50° C y 95° C. Pero es posible operar a temperaturas más elevadas o más bajas. Por ejemplo, la utilización de catalizadores redox, como los sistemas persulfatos sales ferrosas, persulfato - hidroximetanosulfinato de sodio, agua oxigenada - bisulfito, agua oxigenada - 2,3-butanodiona, puede ser útil

1 para activar la reacción o bajar la temperatura de copoli-  
merización. Por último, con la condición de utilizar un  
aparato adecuado, la copolimerización puede realizarse de  
forma discontinua, continua o gradual.

5 Los copolímeros de las dispersiones acuosas de  
acuerdo con la invención pueden presentarse según cualquier  
tipo de estructura susceptible de obtenerse por interpoli-  
merización; pueden ser homogéneos o tener una forma seg-  
mentada o heterogénea.

10 Con el fin de regular el peso molecular de los copo-  
límeros y su valor K, determinado por medición de la visco-  
sidad relativa a 20°C de una solución al 0,5% en tetrahidro  
furano (H. GIBELLO - "Les Vinyliques d'Aujourd'hui" - Dunod  
- Paris 1953 p. 264 y R. FIKENTSCHER - "Cellulose Chemie"  
15 13, 1932 p. 58 a 74), se debe necesariamente utilizar un  
agente de transferencia de cadena. Este puede ser por ejem-  
plo un compuesto alquilarilado, un hidrocarburo halogenado  
como el cloroformo y el tetracloruro de carbono, preferen-  
temente un compuesto que comprende un grupo SH tal como los  
20 alquilmercaptanos como el tertio-dodecil-mercaptano, el  
n-dodecil-mercaptano y el n-octil-mercaptano, los hidroxil-  
alquilmercaptanos como el 2-mercaptoetanol y el 1-mercapto-  
glicerol y sobretodo los ácidos carboxílicos de grupo SH  
como el ácido tioglicólico (HS-CH<sub>2</sub>COOH), el ácido 2 o 3-  
25 mercaptopropiónico, el ácido tiomálico  $\text{[}^-\text{HO}_2\text{C-CH}_2\text{CH(SH)CO}_2\text{H]}^-$   
el ácido tiosalicílico (ácido 2-mercaptobenzoico), sus sa-  
les y sus ésteres. La cantidad de agente de transferencia  
de cadena a utilizar puede variar de 0,01% a 5% con rela-  
ción al peso de los monómeros.

30 Las cantidades de catalizador y de agente de trans-

1       ferencia de cadena a utilizar son generalmente inversamen-  
te proporcionales al valor K deseado y a la cantidad de  
monómero (a) utilizada. Las cantidades dependen además de  
5       la naturaleza y de la cantidad de monómeros utilizada. El  
conjunto de estas condiciones determina la aptitud del co-  
polímero a solubilizarse en medio alcalino.

La "temperatura de transición vítrea" de los copo-  
limeros de acuerdo con la invención debe estar comprendida  
entre  $-60$  y  $+140^{\circ}\text{C}$ , preferentemente entre  $-30$  y  $+100^{\circ}\text{C}$ .

10       El término de "temperatura de transición vítrea" designa  
una temperatura de transición del segundo orden que es una  
propiedad específica y característica de cada copolímero.  
Se trata de la temperatura a la cual el copolímero pasa  
15       de un estado rígido vítreo a un estado plástico o cauchu-  
toso. Corresponde al cambio de inclinación o de giro de  
los diagramas que representan la variación de algunas pro-  
piedades físicas o mecánicas de los elastómeros en función  
a la temperatura (BOVEY, KOLTHOFF, MEDALIA, MEEHAN página  
20       323 en "Emulsion Polymérisation" 1955). Para los copolímeros  
de acuerdo con la invención, esta temperatura puede deter-  
minarse midiendo el módulo de rigidez en torsión de acuer-  
do con la norma A.S.T.M. D-1043-61 T (Norma Francesa co-  
rrespondiente BNMP 1005/4).

25       Las dispersiones acuosas de acuerdo con la inven-  
ción tienen la propiedad de ser solubles mediante adición  
de agentes alcalinizantes, debiendo ajustarse entonces el  
pH de la solución final a un valor comprendido entre 7 y 12,  
preferentemente de 7 a 9. La mayoría de los agentes básicos  
conocidos pueden ser utilizados. Sin embargo, resulta ven-  
30       tajoso utilizar bases consideradas como volátiles, por el

1 entendido en la materia; como tales, se pueden citar por ejemplo el amoniaco, la trietilamina, la morfolina, la N-metil-morfolina, la 2-amino-2-metil-1-propanol, las mono- y dietanolamina N-sustituidas o no, la trietanolamina.

5 En efecto, la utilización de bases volátiles permite entonces un tratamiento térmico a una temperatura comprendida entre + 50°C y + 250°C restituir el copolímero en su forma ácido carboxilica libre, contribuyendo así a aumentar la resistencia al agua de las impresiones o recubrimien-  
10 tos realizados.

Las soluciones acuosas de copolímeros así obtenidas pueden ser utilizadas para realizar composiciones de impresión o de recubrimiento. Se les pueden añadir productos auxiliares y adyuvantes tales como: agentes tensoactivos  
15 fluorados o no, agentes higroscópicos, plastificantes, suavizantes, fungicidas, antiespumas, espesantes naturales o sintéticos, coloides (tales como caseína, dextrina, almidón, almidón modificado, metilcelulosa, carboximetilcelulosa, alcohol polivinílico), ligantes naturales o sintéticos (tales como otros copolímeros en forma de dispersiones o de soluciones), resinas termoendurecibles, agentes  
20 hidrófugos, oleófugos, ceras naturales o sintéticas, agentes precipitantes o clarificantes, agentes reticulantes, reforzadores de resistencia al mojado, sales minerales, etc...

25 El contenido de copolímero expresado en forma seca y ácida en las composiciones de impresión o de recubrimiento puede ajustarse en función a las utilidades ulteriores, mediante adición de agua, entre el 5 y el 50%, preferentemente entre el 10 y el 30%.  
30

1 Si se desean modificar algunas propiedades de las  
composiciones (rapidez de secado, eliminación del jaspeado,  
reología), se les puede añadir disolventes, tales como  
5 el white-spirit y los disolventes hidrosolubles como el  
metanol, el etanol, los propanoles, los butanoles, la acetona,  
la metiletilcetona, el tetrahidrofurano, el dióxano,  
los éteres metílicos o etílicos del etilenglicol, el acetato  
de éter monoetílico del etilenglicol.

10 Las composiciones destinadas a la impresión o al  
recubrimiento coloreado pueden prepararse mediante incorporación  
de materias colorantes o agentes de blanqueo óptico,  
solubles o insolubles en medio acuoso. A título de  
ejemplo, se pueden citar los colorantes ácidos, los colorantes  
15 directos o sustantivos, los colorantes básicos, los  
colorantes de cuba, los colorantes reactivos, los colorantes  
plastosolubles y los complejos metalíferos. Se pueden  
igualmente utilizar pigmentos minerales como el óxido de  
titanio, el caolín, el litopón y los pigmentos de óxidos  
de hierro, cadmio, plomo o cromo, o pigmentos orgánicos  
20 tales como las ftalocianinas y los compuestos azoicos.

La incorporación de materias colorantes en las composiciones  
anteriores puede realizarse por cualquier medio conocido (simple  
mezcla, dispersión, triturado o amasado) permitiendo obtener  
una mezcla homogénea o una buena dispersión. Resulta ventajoso  
25 recurrir a presentaciones de materias colorantes en forma de  
soluciones o dispersiones, en un medio líquido, fácilmente  
mezclables en las composiciones.

30 Como ejemplos de sustratos susceptibles de ser imprimidos  
o recubiertos con las composiciones preparadas por

1 medio de las dispersiones acuosas de acuerdo con la inven-  
ción se pueden citar los sustratos fibrosos tales como el  
papel, el cartón, la madera, el cuero, los artículos teji-  
dos o no tejidos a base de celulosa o de celulosa regene-  
5 rada, de fibras naturales, artificiales o sintéticas (al-  
godón, acetato de celulosa, lana, seda, fibras de polia-  
midas, de poliéster, de poliolefina, de poliuretano y de  
acrilonitrilo), los metales, las materias plásticas (po-  
lietileno, polipropileno, cloruro de polivinilo, poliesti-  
10 reno, ésteres de celulosa, celofan), el vidrio y la porce-  
lana, así como los sustratos complejos a base de las mate-  
rias anteriormente citadas. Las composiciones preparadas  
por medio de las dispersiones acuosas según la invención  
son particularmente interesantes para la impresión del  
15 papel de acuerdo con los procedimientos heliográfico, flexo-  
gráfico y serigráfico y cualquier otro medio conocido para  
realizar impresiones convencionales, papeles pintados y  
papeles destinados para la transferencia por sublimación  
de colorantes sobre textiles.

20 Las composiciones preparadas por medio de las dis-  
persiones acuosas de acuerdo con la invención tienen la  
ventaja de poder prepararse en medio exclusivamente acuoso,  
suprimiendo así todo riesgo de contaminación o de incendio.  
Por otra parte, ha sido sorprendente observar que no obs-  
25 tante de su escaso porcentaje de ácido carboxílico, los  
copolímeros de las dispersiones acuosas de acuerdo con la  
invención se solubilizan fácilmente en forma de soluciones  
acuosas que pueden conducir eventualmente a composiciones  
muy fluidas y particularmente bien adaptadas para la impre-  
30 sión heliográfica del papel. Las mencionadas composiciones

1 presentan una buena compatibilidad con las soluciones o dis-  
persiones acuosas de colorantes o de pigmentos que permi-  
ten obtener, de forma inesperada, impresiones dotadas de  
un buen rendimiento colorístico y de una gran vivacidad;  
5 las impresiones obtenidas presentan buenas solideces gene-  
rales, principalmente en pruebas húmedas. Además, las com-  
posiciones coloreadas o no, realizadas con ayuda de los  
copolímeros de la invención, tienen la ventaja de presentar  
un buen comportamiento en máquina de imprimir, caracteriza-  
10 do por la ausencia total de rellenado de los grabados de  
los rodillos o de las mallas de los marcos de impresión.

Los siguientes ejemplos, en los cuales las partes y  
los porcentajes se expresan en peso, ilustran la invención  
sin limitarla.

15 EJEMPLO 1

En un recipiente equipado con un agitador, un refri-  
gerante ascendente, y un dispositivo de calentamiento, se  
copolimeriza en emulsión a 78-80°C una mezcla de 16 partes  
de ácido metacrílico, 194 partes de acrilato de etilo, 100  
20 partes de metacrilato de metilo y 4,4 partes de N-metilol-  
acrilamida en 718,35 partes de agua en presencia de 2,4  
partes de ácido tioglicólico, 1,6 partes de persulfato de  
potasio, 1,25 partes de ácido poliacrílico de peso molecu-  
lar medio 1.000.000 (coloide) y 12 partes de un alquilsul-  
25 fonato de sodio secundario de peso molecular medio 328  
(agente tensoactivo aniónico de fórmula:  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}(\text{SO}_3\text{Na})$   
 $(\text{CH}_2)_p\text{CH}_3$  donde  $n+p$  se encuentra comprendido entre 10 y 15).  
Se obtiene así una dispersión acuosa ( $D_1$ ) de acuerdo con la  
invención cuyo pH es de 2,75 y el porcentaje de materias  
30 secas del 31,5%; el valor K del polímero es de 43 y su tem-

1 temperatura de transición vítrea es de  $+14^{\circ}\text{C}$  (Norma BNMP1005/4).

5 A 92,06 partes de la dispersión  $D_1$  se añaden 2,465 partes de 2-N,N-dietilaminoetanol y 5,475 partes de agua. El copolímero se solubiliza y se obtiene así una solución ( $S_1$ ) de pH 9 cuyo porcentaje de materias secas es del 29% y el tiempo de fluidez en la copa consistométrica AFNOR No. 4 (norma AFNOR T 30 014) es de 30 segundos a  $20^{\circ}\text{C}$ .

10 Por medio de esta solución se prepara un color de impresión (A) sin disolvente orgánico. Para ello, se mezclan 90 partes de la solución  $S_1$  y 10 partes de una dispersión acuosa al 40% de ftalocianina de cobre (Pigmento Azul CI 15 No. 74160).

15 Se aplica la composición A sobre un papel cuché que pesa 80 g/m<sup>2</sup> con ayuda de un aplicador de hilo de 0,12 mm de diámetro (Modelo A F 01 ADAMEL-LHOMARGY). Después de un simple secado al aire ambiente durante 10 minutos, la impresión obtenida presenta un buen rendimiento colorístico, una buena solidez a la fricción en seco (determinada según el ensayo AATCC8-1969 "Crockmeter Method") y una buena solidez al agua. En efecto, después de este secado de 10 minutos, no se observa ningún levantamiento del color cuando la impresión se somete a una aspersion por una corriente de agua durante 30 segundos; por otra parte, en lo que se refiere a la solidez en la fricción húmeda determinada según el ensayo descrito en la patente francesa 2.294.193 haciendo pasar 3 veces sobre la impresión una cinta de tejido de algodón húmeda sobre la cual se ha colocado un peso de 860g, se observa después del secado al aire del tejido que el color de acuerdo con la invención se ha representado muy poco en la cinta de tejido. Se obtienen resultados simila-

20

25

30

1 res si se sustituye el papel cuché por papel Bristol que pesa 225 g/m<sup>2</sup>.

5 A título de comparación, se ha preparado un copolímero no conforme a la invención copolimerizando en solución isopropanólica según el ejemplo 1 de la patente francesa 2.294.193 la mezcla de monómeros siguiente:

10	- Acrilato de metilo	68,3%
	- Estireno	14,85%
	- Acido metacrilico	15,85%
	- Alcohol alilico	1%

en presencia del 3% con relación al peso total de los monómeros del ácido 2,2'-azo-bis-isobutironitrilo como iniciador.

15 A 20 partes (materias secas) del copolímero así obtenido, se añaden 11,25 partes de isopropanol, luego se lleva a un pH de 8 mediante adición de amoníaco y se añade agua para ajustar a 100 partes. Se obtiene así un ligante cuyo tiempo de fluidez en la copa AFNOR No. 4 es de 180 segundos a 20°C. Añadiendo a 90 partes de este ligante  
20 10 partes de una dispersión acuosa al 40% de ftalocianina de cobre, se obtiene una composición (A') que, aplicada sobre el papel en las mismas condiciones que la composición A de acuerdo con la invención, conduce a una impresión cuyo rendimiento colorístico es inferior al obtenido  
25 con la composición A y cuyo contenido en agua, después de secado al aire ambiente durante 10 minutos, es muy mediocre ya que la impresión se elimina parcialmente bajo una corriente de agua durante 30 segundos; además, el comportamiento en la fricción húmeda muestra un levantamiento importante del color sobre el testigo de algodón. La visco-

30

1 sidad de la composición A' es demasiado elevada para esta aplicación y la dispersión del pigmento es mala.

EJEMPLO 2

5 En un recipiente equipado con un agitador, un refrigerante ascendente y un dispositivo de calentamiento, se copolimeriza en emulsión a 78-80°C una mezcla de 16 partes de ácido metacrílico, 194 partes de acrilato de etilo, 100 partes de metacrilato de etilo y 5 partes de N-vinil-pirrolidona en 1166,75 partes de agua en presencia de 3 partes  
10 de terc-dodecil-mercaptano, 2 partes de persulfato de potasio, 1,25 partes de ácido poliacrílico de peso molecular medio 1.000.000 y 12 partes del agente tensoactivo mencionado en el ejemplo 1. Se obtiene una dispersión acuosa (D<sub>2</sub>) según la invención cuyo pH es de 3 y el porcentaje de materias secas del 22,5%; el valor K del copolímero es de 37,5  
15 y su temperatura de transición vítrea es de -3°C (Norma BNMP 1005/4).

A 88,9 partes de la dispersión D<sub>2</sub> se añade una solución de 0,57 partes de amoníaco en 10,53 partes de agua.  
20 El copolímero se solubiliza y se obtiene así una solución (S<sub>2</sub>) de pH 9 cuyo porcentaje de materias secas es del 20% y el tiempo de fluidez en la copa AFNOR No. 4 es de 15 segundos.

25 Se baña en la solución S<sub>2</sub> una placa de aluminio AZ5G desengrasado. Después de escurrida, secada a 20° durante 10 minutos y tratamiento térmico a 120°C durante 5 minutos, se obtiene una lámina de 6 micras de espesor cuya adherencia determinada según la norma DIN 53151 con ayuda del equipo tipo 295/I (ERICHSEN) mediante cuadrículado que delimita  
30 25 cuadrados que tiene cada uno 1 mm<sup>2</sup> de superficie, es ex-

1 celente ya que, no se ha observado ningún arranque, puede atribuirse la cota de 100.

5 Después de la inmersión en agua destilada a 20°C durante una hora y secado a 20°C durante una hora, la adherencia puede también darsele una cota de 100 según el ensayo anteriormente citado.

10 La protección del aluminio realizada gracias a este recubrimiento se ilustra por el comportamiento del sustrato así recubierto con el ácido 2 N clorhídrico a 20°C, en comparación con el metal no recubierto. En efecto, si se deposita una gota de ácido 2 N clorhídrico sobre el aluminio no tratado, aparece una importante liberación gaseosa desde los 30 primeros segundos, lo cual denota un ataque del metal, mientras que el aluminio recubierto no deja aparecer esta misma liberación gaseosa más que al cabo de más de 30 minutos después del depósito de la gota.

### 15 EJEMPLO 3

20 Se opera como en el primer párrafo del ejemplo 2, pero sustituyendo la mezcla de monómeros por una mezcla de 4 partes de ácido acrílico, 12 partes de ácido metacrílico, 244 partes de acrilato de etilo y 50 partes de estireno, aumentando 5 partes la cantidad de agua y sustituyendo el terc-dodecil-mercaptano por la misma cantidad de 2-mercaptoetanol. Se obtiene una dispersión acuosa (D<sub>3</sub>) según la invención con un pH de 3 cuyo porcentaje de materias secas es del 22%, teniendo el copolímero un valor K de 28.

25 A 90,91 partes de la dispersión D<sub>3</sub> se añaden 2 partes de 2-N,N-dietilaminoetanol y 7,09 partes de agua. El copolímero se solubiliza y se obtiene así una solución (S<sub>3</sub>) con un pH de 9 cuyo porcentaje de materias secas es igual al

1 20% y cuyo tiempo de fluidez en la copa AFNOR 4 es de 14  
segundos a 20°C. Mezclando 50 partes de la solución S<sub>3</sub> y  
50 partes de una solución acuosa al 2% de colorante Ana-  
ranjado Acido CI 7 (No. 15510), se obtiene un color B que  
5 se aplica con pincel sobre una plancha de madera de abeto.  
Después de secado al aire y tratamiento térmico a 120°C  
durante 5 minutos, el recubrimiento coloreado así realiza-  
do presenta una buena solidez a la fricción en seco y una  
buena resistencia en las pruebas húmedas.

10 EJEMPLO 4

A 63,5 partes de la dispersión D<sub>1</sub> descrita en el pri-  
mer párrafo del ejemplo 1, se añaden 2 partes de 2-N,N-  
dietilaminoetanol y 14,5 partes de agua. El copolímero se  
solubiliza entonces. Se añaden también 20 partes de alcohol  
15 etílico al 95% desnaturalizado. Se obtiene una solución  
(S<sub>4</sub>) con un pH de 9 cuyo porcentaje de materias secas es  
del 20% y el tiempo de fluidez en la copa AFNOR 4 a 20°C  
es de 80 segundos.

20 Por medio de esta solución se prepara un color de  
impresión (C). Para ello se mezclan 90 partes de la solu-  
ción (S<sub>4</sub>) y 10 partes de una dispersión acuosa al 40% de  
ftalocianina de cobre. Con ayuda de un aplicador de hilo  
de 0,08 mm de diámetro, se aplica esta composición C sobre  
un papel previamente recubierto con policloruro de vinilo  
25 según los procedimientos conocidos para la realización de  
papeles pintados. Después de secado al aire, se calandra  
a 130°C. La impresión así obtenida presenta un rendimien-  
to colorístico muy bueno y solidez muy buenas en la  
fricción en seco y en las pruebas húmedas.

30 La película de policloruro de vinilo puede ser sus-

1 tituida por una película de polietileno, de triacetato de  
celulosa o de celofan sin modificar sensiblemente la im-  
primabilidad y las solideces.

EJEMPLO 5.

5 En un recipiente provisto de un agitador, un refri-  
gerante ascendente y un dispositivo de calentamiento, se  
copolimeriza en emulsión a 78-80°C una mezcla de 16 partes  
de ácido metacrílico, 182 partes de acrilato de etilo, 100  
partes de metacrilato de metilo y 12 partes de monometacri-  
10 lato de etilenglicol en 673,15 partes de agua en presencia  
de 2 partes de ácido tioglicólico, 1,6 partes de persulfa-  
to de potasio, 1,25 partes de ácido poliacrílico de peso  
molecular medio de 1.000.000 y 12 partes del agente tenso-  
activo mencionado en el ejemplo 1. Se obtiene así una dis-  
15 persión acuosa (D<sub>5</sub>) según la invención cuyo pH es de 2,75  
y el porcentaje de materias secas del 33%; el valor K del  
copolímero es de 41, y su temperatura de transición vítrea  
es de  $\pm 15^{\circ}\text{C}$  (Norma BNMP 1005/4).

20 A 60,6 partes de la dispersión D<sub>5</sub> se añaden 1,5 par-  
tes de 2-amino-2-metil-1-propanol y 17,9 partes de agua.  
El copolímero se solubiliza entonces. Después de la adición  
de 20 partes de alcohol etílico al 95% desnaturalizado, se  
obtiene una solución (S<sub>5</sub>) con un pH de 9 cuyo contenido  
en materias secas es del 20% y el tiempo de fluidez en la  
25 copa AFNOR 4 a 20°C es de 98 segundos.

Por medio de esta solución, se prepara un color de  
impresión (D) mezclando 60 partes de solución S<sub>5</sub> y 40 partes  
de una dispersión acuosa al 25% de colorante Amarillo Dis-  
persado CI 23 (No. 26070).

30 Se aplica esta composición D sobre un papel cuché

1 que pesa 80 g/m<sup>2</sup> con ayuda de un aplicador de hilo de 0,08  
mm de diámetro (Modelo AF OI ADAMEL-LHOMARGY). La impre-  
sión así obtenida, después de secada al aire ambiente du-  
rante 10 minutos, presenta una buena solidez a la fricción  
5 en seco y una buena resistencia a las pruebas húmedas.

El papel así impreso destinado para la transferen-  
cia por sublimación de colorante sobre textiles, se aplica  
la superficie impresa del papel sobre un tejido de malla  
de poliéster con ayuda de una prensa calentada a 200°C du-  
10 rante 30 segundos. Se obtiene así un tejido impreso en  
amarillo con un buen rendimiento colorístico y una buena  
vivacidad.

#### EJEMPLO 6

15 Se opera como en el primer párrafo del ejemplo 5,  
pero sustituyendo la mezcla de monómeros por una mezcla de  
2,32 partes de ácido metacrílico, 207,68 partes de acrilato  
de etilo y 100 partes de metacrilato de metilo, llevando  
a 659,71 partes la cantidad de agua y llevando a 15,44  
partes la cantidad de ácido tioglicólico. Se obtiene así  
20 una dispersión acuosa (D<sub>6</sub>) según la invención cuyo pH es de  
2,75 y el porcentaje de materias secas de 32,5%; el valor  
K del copolímero es de 25, y su temperatura de transición  
vítrea es de -15°C (Norma BNMP 1005/4).

25 A 76,92 partes de la dispersión D<sub>6</sub>, se añaden 2,5  
partes de 2-N,N-dietilaminoetanol y 20,58 partes de agua.  
El copolímero se solubiliza y se obtiene una solución (S<sub>6</sub>)  
con un pH de 9 cuyo contenido en materias secas es del 25%  
y el tiempo de fluidez en la copa AFNOR 4 a 20°C es de 12  
30 segundos.

Se prepara un color de impresión (E) añadiendo lenta-

1 mente bajo fuerte agitación con ayuda de un turbo-agitador  
700 partes de white-spirit a 120 partes de la solución S<sub>6</sub>.

A la emulsión así obtenida, se añaden sucesivamente:

- 5 - 80 partes de la dispersión acuosa descrita en el  
ejemplo 4 de la patente francesa 1.263.236 del  
23.12.1959.
- 20 partes de una solución acuosa de tri-metoximetil  
melamina al 65% de materias activas.
- 10 - 50 partes de una dispersión acuosa de pigmento  
rojo CI 5 (No. 12490).
- 20 partes de una solución acuosa al 50% de urea y
- 10 partes de agua.

15 Esta pasta de impresión se aplica al rodillo helio-  
gráfico sobre máquina semi-industrial para impresión de  
textiles, sobre un tejido de algodón-poliéster. El rendi-  
miento colorístico, la vivacidad, la uniformidad de los  
motivos impresos y sus solidez en las fricciones seca y  
húmeda son buenos.

20 Se obtienen resultados parecidos si se aplica esta  
pasta de impresión a un tejido de viscosa, de algodón, de  
poliéster, de poliamida o de poliacrilonitrilo o sobre un  
soporte no tejido de algodón-poliamida.

#### EJEMPLO 7

25 En un recipiente provisto de un agitador, un refri-  
gerante ascendente y un dispositivo de calentamiento, se  
copolimeriza en emulsión a 78-80°C una mezcla de 16 partes  
de ácido metacrílico, 100 partes de acrilato de etilo, 190  
partes de metacrilato de metilo y 12 partes de monometacri-  
lato de etilenglicol en 664,25 partes de agua en presencia  
30 de 2,5 partes de n-dodecilmercaptano, 2 partes de persulfa-

1 to de potasio, 1,25 partes de ácido poliacrílico de peso  
molecular medio de 1.000.000 y 12 partes del agente tenso-  
activo mencionado en el ejemplo 1. Se obtiene así una dis-  
persión acuosa (D<sub>7</sub>) según la invención cuyo pH es de 3 y  
5 el porcentaje de materias secas es del 33%; el valor k del  
copolímero es de 39.

A 69,7 partes de la dispersión D<sub>7</sub> se añaden 2,5  
partes de 2-N,N-dimetilaminoetanol y 18 partes de agua. El  
copolímero se solubiliza entonces. Después de la adición  
10 de 5 partes de alcohol etílico al 95% desnaturalizado y  
5 partes de alcohol metílico al 99,5%, se obtiene una solu-  
ción (S<sub>7</sub>) con un pH de 9 cuyo contenido en materias secas  
es del 25% y el tiempo de fluidez en la copa AFNOR 4 a 20<sup>o</sup>C  
es de 45 segundos.

15 Por medio de esta solución, se prepara un color de  
impresión (F) mezclando 80 partes de la solución S<sub>7</sub> y 20  
partes de una dispersión acuosa al 40% de Pigment Rouge CI  
5 (No. 12490).

20 La composición F se aplica al papel cuché que pesa  
80g/m<sup>2</sup> con ayuda de un aplicado heliográfico (K-GRAVURE  
PROOFER de RK CHEMICAL Co. Ltd. equipado con una placa  
heliográfica). Después de un simple secado con el aire am-  
biente durante 10 minutos, la impresión obtenida presenta  
25 un buen rendimiento colorístico, una buena solidez en la  
fricción en seco y una buena solidez en el agua, determi-  
nados según los ensayos mencionados en el ejemplo 1.

Resultados similares se obtienen en flexografía con  
el mismo aparato equipado con un rodillo flexográfico.

30 En resumen, la Patente de Invención que se solicita  
deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de una dispersión acuosa de copolimero soluble por adición de un agente alcalino encontrándose la temperatura de transición vitrea comprendida entre  $-60$  y  $+140^{\circ}\text{C}$ , preferentemente entre  $-30$  y  $+100^{\circ}\text{C}$  y su valor K entre 20 y 130, preferentemente entre 20 y 80, el pH de la dispersión acuosa se encuentra comprendido entre 2 y 7 y su porcentaje de materias secas entre el 20 y el 50%, preferentemente entre el 20 y 40% en peso caracterizado porque se someten dichos monómeros a reacción de interpolimerización en emulsión acuosa:

a) del 0,75 al 5,75% en peso de uno o varios monómeros seleccionados entre el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido crotonico, el ácido itacónico, el anhídrido maleico y los semiesteres del ácido maleico,

b) del 50 al 99,25% en peso de uno o varios monómeros seleccionados entre los ésteres del ácido acrílico o metacrílico con un alcohol que contiene de 1 a 18 átomos de carbono y los ésteres vinílicos de ácido carboxílicos que comprenden de 1 a 18 átomos de carbono o de ácidos minerales;

c) del 0 al 49,25% en peso de uno o varios monómeros monoetilénicos, distintos a los ésteres anteriormente citados, formando homopolímeros insolubles en agua, y



1

9. Un procedimiento según la reivindicación 8, donde el agente de transferencia de cadena es un ácido carboxílico que contiene un grupo -SH.

5

10. Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, donde el pH está comprendido entre 2 y 7 y la temperatura entre 50 y 95°C.

10

11. Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, donde se lleva a cabo en presencia de un agente tensoactivo y/o un coloide.

12. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA DISPERSION ACUOSA DE COPOLIMERO.

15

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de veintiseis páginas mecanografiadas.

20

Madrid, 13 enero 1.978

BERNARDO UNGRIA

F.P.

25

30