

402058 

CASE 1-7481/1+2

402058

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTAMPADOS SOLIDOS A LA HUMEDAD Y AL SUBLIMADO", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG., residente en ~~BASILEA~~ (Suiza)

Int. Cl.: *D06P*

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se conoce ya la estampación de materiales textiles que se hallan en forma de cintas con máquinas estampadoras textiles, que llevan rodillos de impresión grabados. En los últimos tiempos se ha dado también a conocer la estampación por transferencia, en la que los colorantes se transfieren al substrato textil por difusión y sublimación de soportes intermedios o auxiliares (principalmente cintas de papel) impresos. Tales procedimientos de estampación por transferencia están descritos en la patente francesa número 1.223.330 y en la patente suiza número 476.893. Ya que para este procedimiento se utilizan colorantes más o menos ligeramente sublimables con peso mole-

POOR  
QUALITY



cular no elevado, las impresiones de materia obtenibles mediante la estampación por transferencia no son particularmente sólidas al planchado y a la migración.

5. Ahora se ha encontrado que a menudo puede obtenerse impresiones sólidas, cuando se lleva sobre esta fibra agentes de fijación químicos antes, simultáneamente o después, los cuales reaccionan químicamente con los colorantes transferidos.

10. Objeto de este invento es por lo tanto un procedimiento para estampar estructuras planas textiles y no textiles, sólidas a la humedad y a la sublimación según el procedimiento de estampación por transferencia, el cual se caracteriza por estamparse las estructuras planas según el procedimiento de transferencia con colorantes de dispersión que contienen grupos mercapto, de hidroxilo y/o amínicos y por fijarse en seco mediante acción de isocianatos o de desdobladores de isocianato.

15. Como materiales fibrosos teñidos pueden entrar en consideración los de algodón y lana de preferencia de fibras sintéticas hidrófobas, como por ejemplo fibras acrílicas de poliacrilonitrilo y polímeros mixtos de acrilonitrilo y otros compuestos vinílicos, como los ésteres acrílicos, las acrilamidas, la vinilpiridina, el cloruro de vinilo o el cloruro de vinilideno; los polímeros mixtos de dicianoetileno y acetato de vinilo; así como los polímeros mixtos en bloque de acrilonitrilo; las fibras de poliuretano, poliolcfinas, triacetato y 2 1/2-acetato de celulosa, poliamidas, como nylon 6, nylon 6,6 o nylon 12, y en especial las fibras de poliésteres aromáticos, como las de



FEB. 1972

ácido tereftálico y etilenglicol o 1,4-dimetilciclohexano y los polímeros mixtos de ácido tereftálico y de ácido isoftálico y etilenglicol.

5. La fijación de los materiales textiles sintéticos hidrófobos teñidos se caracteriza sobre todo porque la fijación del colorante se efectúa espontáneamente en las fibras en la solución del colorante, ya que tales fibras, tal como las fibras de poliéster, acrílicas y de poliamida sintética, contienen los colorantes de dispersión no en forma agrogada, sino como solución.
- 10.

- Los colorantes de dispersión hallables sobre las fibras de lana o bien disueltos en las fibras totalmente sintéticas hidrófobas contienen o grupos de hidroxilo y/o grupos amínicos primarios o secundarios de reacción básica, que pueden reaccionar con los isocianatos. De preferencia, los colorantes de dispersión contienen por lo menos un grupo amínico primario o secundario.
- 15.

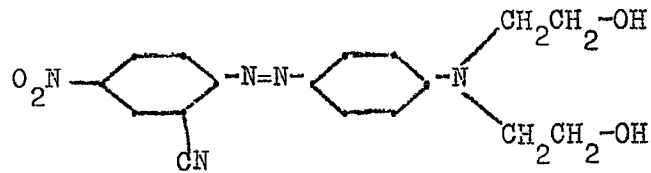
- Son colorantes en especial ventajosos, aquellos que contienen no solo grupos hidroxílicos sino también grupos amínicos.
- 20.

- Los colorantes pueden pertenecer a las clases de colorante más diferentes, como las clases de los colorantes de perinona, quinoftalona, nitrocolorantes, colorantes de estilbena y metínicos, inclusive los colorantes estirílicos, azometínicos, polimetínicos y azoestirílicos, y de preferencia pertenecen a la serie azoica, o bien a la serie monoazoica o disazoica y de la serie antraquinónica.
- 25.

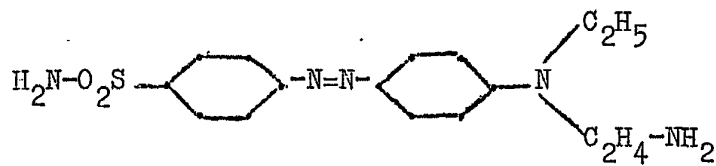
Colorantes de dispersión apropiados son por ejem-



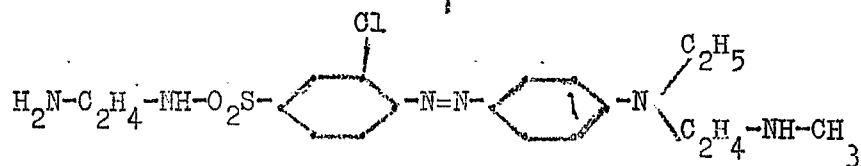
plo, los de las fórmulas siguientes:



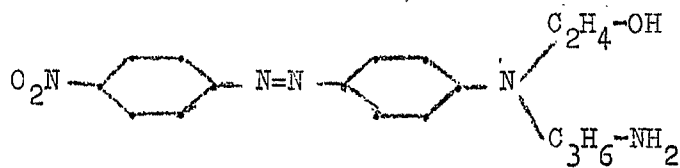
5. mediante diazoación de 2-ciano-4-nitri-anilina y copulación sobre N-bis-(beta-hidroxi-etil)-anilina



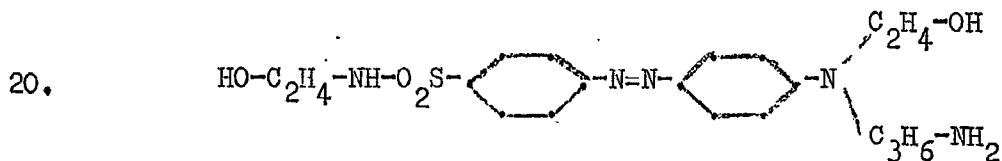
10. mediante diazoación de p-amidosulfonil-anilina y copulación sobre N-etil-N-beta-aminoetil-anilina



15. mediante diazoación de 2-cloro-4-(beta-aminoetilamidosulfonil)-anilina y copulación sobre N-etil-N-beta-metilaminoetil-anilina

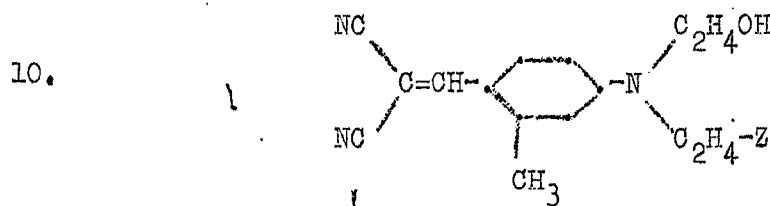
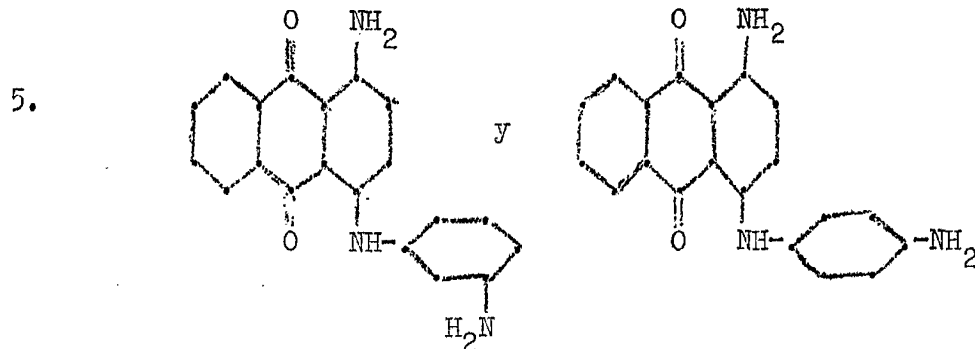


20. mediante diazoación de p-nitro-anilina y copulación sobre N-beta-hidroxi-etil-N-gamma-aminopropil-anilina

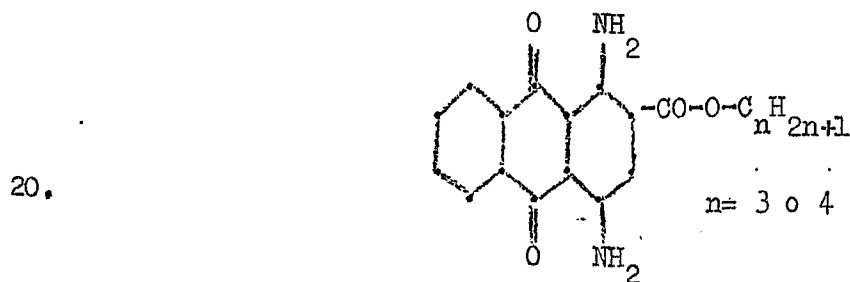
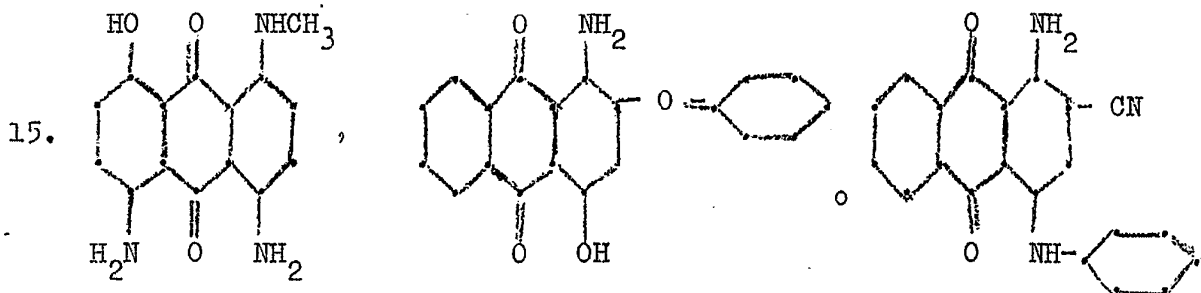




mediante diazoación de 4-(beta-hidroxietilamidosulfonil)-  
anilina y copulación sobre N-beta-hidroxietil-N-gamma-ami-  
nopropil-anilina

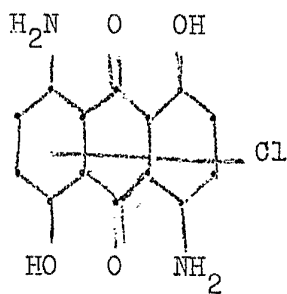


en donde Z representa un grupo de hidroxilo o de acetilo-  
xilo o un átomo de hidrógeno o de cloro

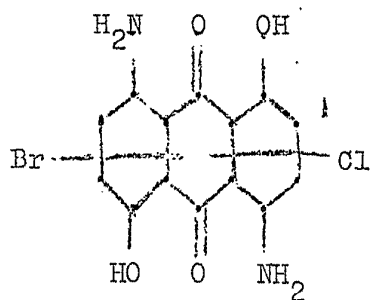
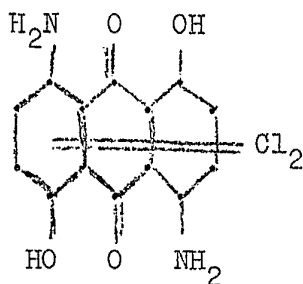




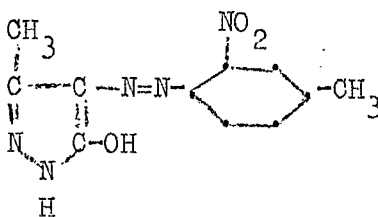
5.



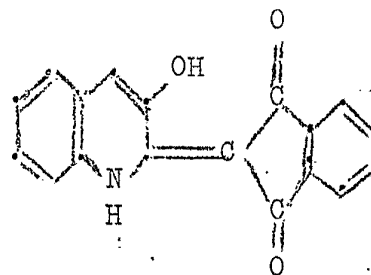
10.



15.



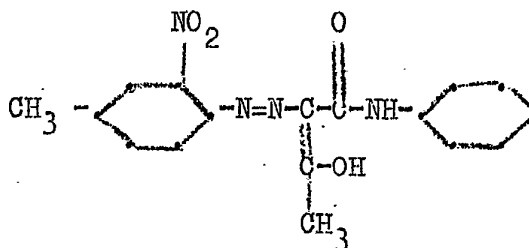
20.



- 7 - 402058



2-hidroxi-5-metil-4'-acetilaminoazobenceno



5.

El tratamiento con los isocianatos se efectúa, de forma que el isocianato se deja actuar en forma de vapor antes, simultáneamente o después de la transferencia del colorante.

10.

Para fijar el colorante se utilizan los isocianatos alquílicos y arílicos, así como los isocianatos heterocíclicos, como por ejemplo el isocianato metílico, el isocianato etílico, el isocianato n-propílico, el isocianato n-butílico, el isocianato octílico, el acetato de isocianato metílico, el acetato de isocianato butílico, el isocianato ciclohexílico, el isocianato fenílico, el isocianato p-toluílico, el isocianato orto, meta- y para-clorofenílico, el isocianato meta- y para-nitrofenílico, el isocianato 2,5-diclorofenílico, el isocianato de orto- y para-metoxilo, el isocianato 2-naftílico, el isocianato 2-bifenílico, el 2-isocianato tetrahidropirano, el isocianato tetrahidrofurfurílico, la 3-isocianato-piridina, el isocianato 2-furílico, el 3-isocianato-N-etilcarbazol y de preferencia isocianatos de heterociclo conteniendo azufre, como el 2-carbometoxi-3-isocianatotiofeno, el 2-isocianato-3-ciano-tiofeno, el 2-isocianato-3-carbometoxi-4-metil-tiofeno, la amida del ácido 2-isocianato-5-metil-tiofen-3-carboxílico, el 2-isocianato-3-carbometoxi-3,4-dimetiltiofeno, el 2-isocianato-3-carbometoxi-3,4-tetrametilen-

15.

20.

25.



-tiofeno y el 3-isocianato-sulfolano.

Se obtienen propiedades de solidez especialmente elevadas al utilizar diisocianatos bivalentes y polivalentes como:

5. el diisocianato de hexametileno,  
el diisocianato de tetrametileno,  
el diisocianato de etileno,  
la N,N'-bis-(4-metil-3-isocianato-fenil)-urea,  
el ciclohexan-1,4-diisocianato,
10. el diisocianato de isoforona,  
el 1,2,3,4,5,6-hexahidro-difenilmetan-4,4'-diisocianato,  
así como los diisocianatos aromáticos, como  
el toluen-2,4-, 2,5- ó 2,6-diisocianato o sus mezclas,  
el fenilen-1,4-diisocianato,
15. la bis-(4-metil-3-isocianato-fenil)-carbodiimida,  
el difenil-4,4'-diisocianato,  
el difenilmetan-4,4'-diisocianato,  
el difenilmetan-3,3'-diisocianato,  
el difenil-dimetilmetan-4,4'-diisocianato
20. el estilben-4,4'-diisocianato,  
el benzofenon-4,4'-diisocianato,  
el diisocianato de éter difenílico o bien de sulfuro di-  
fenílico, así como sus productos de substitución, por ejem-  
plo derivados substituidos con grupos de alquilo, alcoxi-  
lo, halógeno o nitro, como por ejemplo el 3,3'-dimetil- o
25. el 3,3'-dimetoxi- o el 3,3'-dicloro-difenilmetan-4,4'-di-  
isocianato. Asimismo se citan como ejemplos los diisociana-  
tos de la serie naftalínica, como el naftilen-1,5-diisocia-  
nato o los diisocianatos heterocíclicos, por ejemplos los



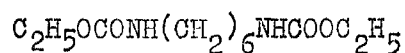
diisocianatos que muestran benzofurano o urea y grupos de uretdionas, como la 1,3-bis-(4'-metil-3'-isocianato-fenil)-uretdiona.

5. Se utiliza ventajosamente los diisocianatos que se encuentran en el mercado, como el diisocianato de 1,6-hexametileno, o sus mezclas.

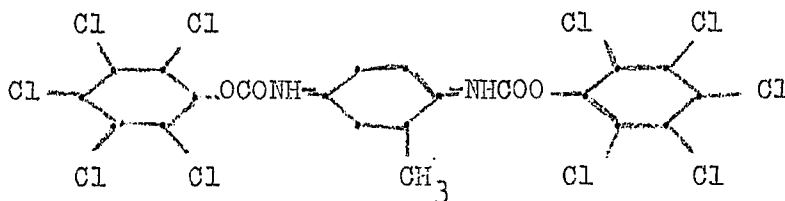
10. En especial conveniente es la utilización de los isocianatos en la forma llamada de "isocianatos enmascarados" o "desdobladores de isocianatos". Esta clase de materia homogénea aquí en la función química consta de derivados químicos de los isocianatos, que primero se descomponen en caliente en presencia de activadores especiales en los isocianatos libres, que luego reaccionan en forma de-
15. seada con los colorantes que se encuentran sobre o en la fibra y se fijan químicamente a ésta.

20. Desdobladores apropiados de isocianatos son: los isocianatos en forma de subproductos de disociación con alcoholes, fenoles, tioles, ácidos carboxílicos, ácido cianhídrico, aminas, oximas, amidas carboxílicas y sulfónicas, ureas, uretanos, compuestos activos de metileno, bisulfito, formaldehído, cianamida, así como los isocianatos dímeros.

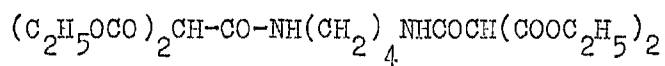
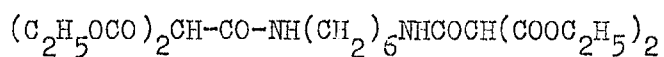
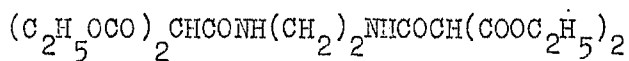
25. Tales productos se describen en la literatura (véase por ejemplo *Angew. Chemie*, tomo 49, páginas 257-288 (1947), *Liebigs Annalen*, tomo 562, páginas 205-229, *Ullmann, Encyclopädie der technischen Chemie*, tomo 14, página 341, 3ª edición). Como ejemplos de tales isocianatos enmascarados, se citan:



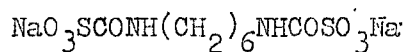
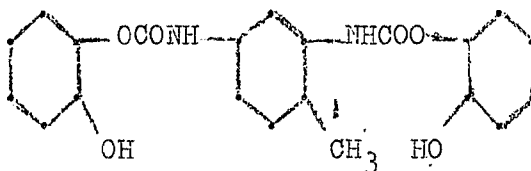
402058



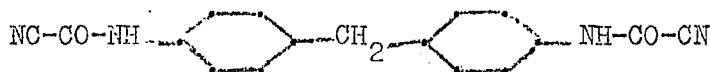
5.



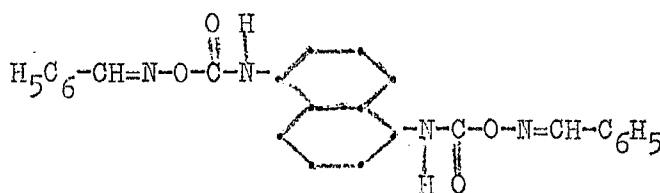
10.



15.



20.

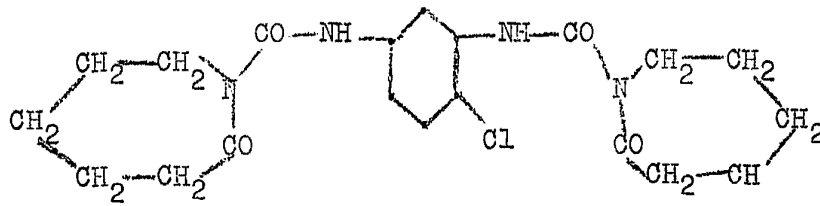


402058

25 A



5. 
$$\begin{array}{c} \text{H}_5\text{C}_2\text{O}-\text{OC} \\ \text{CH}_3-\text{OC} \end{array} \text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH} \begin{array}{c} \text{COO}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CO}-\text{CH}_3 \end{array}$$
5. 
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{OC} \\ \text{CH}_3-\text{OC} \end{array} \text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH} \begin{array}{c} \text{CO}-\text{CH}_3 \\ \text{CO}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- $$\text{CH}_3-\text{COOCO}-\text{NH}(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{COOCO}-\text{CH}_3$$
- $$\left[ \text{NC}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3 \right]_2$$
10. 
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{OCN} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4-\text{N} \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \text{N} \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{NCO} \end{array}$$
15. 
$$\left[ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \text{C} \\ \text{N} \\ \text{N} \\ \text{CO} \\ \text{C} \\ \text{H} \\ \text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3 \end{array} \right]_2$$
- $$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{NH}-\text{OC}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{O}_2\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$$
20. [hexametilendiamida de ácido bis(benzoico-1,2-sulfimid-N-carboxílico)]



- Se puede impregnar o recubrir por ejemplo láminas
5. o papeles de soporte con tales desdobladores de isocianato (de preferencia en forma de pastas de impresión finamente divididas, que contienen de 50 moles por 100 hasta 500 moles por 100, de preferencia 200 moles por 100 hasta 400 moles por 100, calculado sobre el colorante utilizado, del
10. compuesto de isocianato en un medio de preferencia orgánico, que hierve por debajo de 220°C a una atmósfera de presión) y luego como en el procedimiento de impresión por transferencia el isocianato desdoblado en caliente se lleva sobre la estructura plana a estampar. Esto puede efectuarse antes del estampado con colorante, cuando las condiciones se eligen de forma que el isocianato permanece su-
15. ficiente tiempo sobre la estructura plana para fijar el colorante. También puede aplicarse el isocianato mediante transferencia o por fulardeo después del estampado con colorante.
- 20.

Otra posibilidad especialmente interesante consiste en que las láminas de papeles auxiliares, que se estampan con colorante, estampados con un desdoblador de isocianato que cede el isocianato a una temperatura, en la cual

25. el colorante ya está transferido sobre la estructura plana a estampar, de forma que solo debe elevarse la temperatura después del estampado de transferencia verdadero, con lo

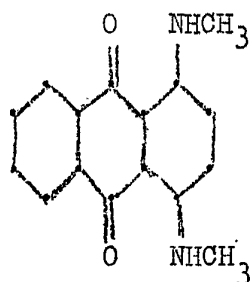


que se desprende el isocianato y se fija el colorante.

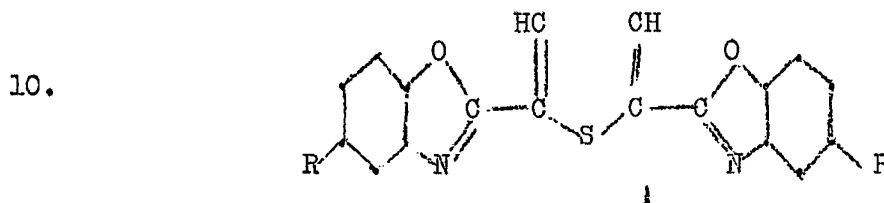
- Es ventajoso adicionar durante el tratamiento con isocianatos, catalizadores básicos y otros acelerantes, como por ejemplo aminas orgánicas terciarias, como hexahidro-N,N-dimetilanilina, tribencilamina, N-metil-piperidina, N,N'-dimetilpiperacina, hidróxidos alcalinos o alcalinotérreos, iones de metales pesados, como hierro-(III), manganeso-(III), vanadio-(V) o jabones metálicos, como oleato de plomo, 2-etilhexanoato de plomo, octanoato de cinc-(II), naftenato de plomo y de cobalto, 2-etilhexanoato de cinc, así como compuestos de bismuto, antimonio y arsénio, como tributilarisina, óxido de trietilostibina o fenildicloroestibina.

- Para la reacción de los isocianatos también se puede adicionar sustancias retardadoras, como por ejemplo anhídrido sulfuroso y ácido bórico o compuestos, que forman productos de escisión ácidos, como cloruro de ácido carboxílico, éster alquílico de ácido butadiensulfónico y de ácido bórico.

- Los otros compuestos eventualmente empleados al mismo tiempo pueden ser colorantes cualesquiera no capacitados para la reacción con los isocianatos y/o aclaradores ópticos que, a causa de su comportamiento en la sublimación o en la difusión, no son aptos para la impresión por transferencia; por ejemplo colorantes de dispersión de las clases químicas siguientes: colorantes antraquinóides, colorantes azoicos, colorantes quinoftalónicos, colorantes estirílicos o nitrodianilaminas, como por ejemplo colorantes de la fórmula siguiente:



5. De los aclaradores ópticos, entran sobre todo en consideración los derivados monoazódicos y bis-azódicos, lo mismo que los benzoxazólicos. Así, por ejemplo, los aclaradores de la fórmula



R = H, isopropilo, metilo, butilo terciario.

15. En calidad de colorantes sublimables en el sentido del invento se entienden los colorantes y formadores de colorante que de acuerdo con el "procedimiento para determinar la solidez de fijación en seco y de plisado de las tinturas y los estampados (calor seco)" de la asociación de normas fijas, norma SNV 95 8 33/1961, dan una tinción

20. (coloración) suficiente en el aspecto tintóreo. Para la norma SNV 95 8 33/1961, una muestra del material teñido se pone en estrecho contacto con un material no teñido para el cual el colorante presente una buena agilidad con los métodos tintóreos tradicionales y, con presión de 40

25. g ± 10 g por cm<sup>-2</sup>, se calienta durante 30 segundos a determinadas temperaturas de ensayo.

En la elección de los colorantes apropiados para



- el procedimiento de este invento se emplea sin embargo, en lugar de la materia teñida, un substrato auxiliar (como, por ejemplo, papel) teñido o estampado. La temperatura se determina en tal caso según la estabilidad térmica o respectivamente según el comportamiento de fluencia del substrato que se ha de estampar en el proceso de transferencia. Así, por ejemplo, con cloruro de polivinilo blando se actúa a temperaturas entre 80 y 140° aproximadamente; con polipropileno, a temperaturas entre 120 y 155° aproximadamente; y con lana, a temperaturas entre 160 y 220° aproximadamente. Según el substrato se actúa también a temperaturas inferiores a 80° a superiores a 220°, cuando simplemente sobre el substrato en contacto con el colorante que se halla en el soporte auxiliar se produce una tinción (coloración) suficiente en el aspecto tintóreo.
- 5.
- 10.
- 15.

- Según este invento, se emplean también colorantes que, después de un tiempo de calentamiento de menos de 30 segundos hasta 2 minutos y/o tanto con compresión inferior o superior a la precisa en las normas como sin compresión, tiñen (colorean) suficientemente el substrato no teñido.
- 20.

- Para el caso es indiferente que el colorante penetre sublimado o en cualquier otro estado distinto del gaseoso en el substrato, con tal solamente que pase del soporte auxiliar al substrato.

- Los substratos pueden presentarse en las formas más diferentes, sin embargo de preferencia como estructuras planas, como por ejemplo tejidos y tejidos de punto, velos de fibra (telas no tejidas), que pueden presentarse por ejemplo como cintas o confeccionados, además alfombras lá-
- 25.

402058



minas, papeles, etc. También se pueden estampar frascos y cajas.

5. También se pueden estampar tejidos mixtos o tejidos de punto mixtos de estos materiales entre sí, es decir los de fibras hidrófobas, sintéticas puras como también los de fibras naturales puras, como también los de fibras naturales y sintéticas.

10. Los soportes intermedios o auxiliares necesarios para la estampación por transferencia pueden estar constituidos por toda clase de estructuras, preferentemente no textiles; de preferencia, estructuras planas a base de celulosa, sobre todo papel, pero también láminas de celulosa regenerada, las cuales se imprimen, en uno o varios colores y con el dibujo descado o en la superficie total, con tintas de estampar orgánicas acuosas, orgánico-acuosa, o en especial prácticamente anhidras (soluciones, dispersiones o emulsiones). Entrán asimismo en cuenta como soportes de estampación las láminas metálicas, aunque sobre todo se emplea el papel.

20. Los colorantes se aplican por la técnica de impresión y se secan, o bien se aplican mediante impregnación o coloración del soporte intermedio en la solución o dispersión de colorante (por ejemplo, en el baño tintóreo) y se secan.

25. Los soportes intermedios pueden estar impresos por ambos lados, y para ambos lados se pueden elegir y/o dibujos diferentes. Para evitar el empleo de una estampadora, las cintas de estampar pueden rociarse sobre el soporte auxiliar, por ejemplo mediante una pistola rociado-



- ra. Se obtienen efectos muy interesantes si se estampa o rocia simultáneamente sobre el soporte auxiliar más de un matiz. De este modo pueden obtenerse determinados motivos, por ejemplo mediante el empleo de plantillas, o dibujos artísticos con el pincel. Si se imprimen los soportes auxiliares, pueden emplearse para ello las más diversas técnicas de impresión; por ejemplo, el procedimiento de impresión plana (por ejemplo, offset), el procedimiento de impresión en relieve (por ejemplo, imprenta, flexografía), el procedimiento de huecograbado (por ejemplo, impresión con rodillos, rotograbado, impresión a punto), el procedimiento serigráfico (por ejemplo impresión con tamiz, estampación con película).
- 5.
- 10.

- Una modalidad especial de la impresión por transferencia consiste en aplicar a la materia que se estampa, no una tira completa, sino únicamente recortes del soporte de impresión. Estos recortes se obtienen troquelando o cortando los soportes intermedios, estampados, o teñidos, que se han mencionado antes en secciones apreciadamente formadas; por ejemplo, en forma de flores, anillos, triángulos, sectores circulares, estrellas, franjas, etc. Pero también se pueden teñir o impregnar con el colorante o los colorantes (por ejemplo, por sumersión en una solución o dispersión apreciada de colorante) los recortes no teñidos de soporte auxiliar.
- 15.
- 20.
- 25.

Estos recortes de papel se esparcen luego a mano o con un dispositivo mecánico apropiado sobre el material textil que se ha de estampar y a continuación se calienta todo en un dispositivo apropiado (por ejemplo, una prensa

402058



de planchar) a la temperatura de sublimación o respectivamente de difusión.

5. So pueden estampar al mismo tiempo o consecutivamente los dos lados de un tejido, un género de punto o un velo y con motivos iguales o diferentes. También se puede aplicar todavía sobre el tejido que se ha de estampar, encima de los recortes de papeles partidos, una cinta de papel entera o impregnada de colorante, con lo que se logra un efecto de reserva en el que se estampan al mismo tiempo los lugares reservados.

10. Se logra un efecto especial de reserva si junto con los recortes coloreados, o en lugar de los recortes coloreados, del soporte intermedio se emplean recortes no coloreados, (por ejemplo, recortes de papel). También pueden colocarse entre dos bandos de género textil los recortes del soporte intermedio e imprimir así al mismo tiempo ambas bandas de género textil.

15. Cuando se emplean dispersiones, los colorantes dispersos en la cinda de estampar deben tener generalmente un tamaño de partículas de  $\leq 10$  micras, y preferentemente de  $\leq 2$  micras. Además del agua, entran en consideración prácticamente todos los disolventes orgánicos que a la presión atmosférica hierven a temperaturas por debajo de 220° C, de preferencia por debajo de 150°, y que presentan solubilidad o dispersabilidad suficientes para los colorantes que se empleen solubilidad o emulgibilidad suficientes para los ligantes que se empleen.

20. Como ejemplos de disolventes orgánicos utilizables, cabe señalar los siguientes: los hidrocarburos alifá-



5. ticos y aromáticos (por ejemplo n-heptano o respectivamente benceno, xileno y tolueno), los hidrocarburos halogenados (como el cloruro de metileno, el tricloroetileno o el clorobenceno), los hidrocarburos alifáticos nitrados (como los nitropropanos), las amidas alifáticas (como la dimetilformamida a sus mezclas), los glicoles (como el etilenglicol o el éter monoetílico o dietílico de polietilenglicol) el carbonato de dietilo, el carbonato de dimetilo o los ésteres (como el acetato de etilo, el acetato de propilo, el acetato de butilo o el acetato de beta-etoxietilo), las cetonas alifáticas o cicloalifáticas (por ejemplo, metiletilcetona, metilisobutilcetona, ciclohexanona, isoforona, óxido de mesitilo o alcohol diacetónico), mezclas de una cetona alifática (por ejemplo, metiletilcetona) y de un
10. hidrocARBURO aromático (en particular, tolueno) y alcoholes
15. (como metanol, etanol y preferentemente, n-propanol, isopropanol, butanol normal, butanol terciario, butanol secundario o alcohol bencílico); y además entran en consideración las mezclas de varios disolventes que contengan a
20. lo menos un disolvente de las clases que se han mencionado. Se emplean con ventaja las tintas de estampar prácticamente anhidras.

25. Disolventes de especial predilección son los ésteres, las cetonas o los alcoholes, como el acetato de butilo, la acetona, la metiletilcetona, el etanol, el isopropanol o el butanol.

Además del colorante o aclarador y el disolvente (o diluyente), las cintas o colores de estampar utilizables según este invento contienen también preferentemente

402058



- a lo menos un ligante que actúe de espesante de la preparación para estampar y de fijador, a lo menos transitorio, del colorante al material que se haya de estampar. En calidad de ligante de esta índole son aptas las resinas sintéticas, semisintéticas y naturales, y más precisamente tanto los productos de polimerización como los de policondensación y poliadición. En principio pueden emplearse todas las resinas y todos los ligantes usuales en la industria de los barnices y de las tintas de estampar, tales como se describen, por ejemplo, en las tablas de materias primas para barnices de Karsten (4ª edición, Hannover 1967) y en la obra sobre resinas artificiales para barnices de Wagner und Sarx (4ª edición, Munich 1959). Si se actúa con tintas de estampar que contengan disolventes, se emplean de preferencia las resinas que se socan físicamente, es decir, las resinas que no reaccionan químicamente (o se reticulan) al contacto con el aire o por sí solas sino que después de la eliminación del disolvente dejan una película seca. Es ventajoso el empleo de resinas que sean solubles en los disolventes que se utilicen.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Si se actúa con colores de estampar desprovistos de disolvente o escasos de disolvente, se emplean de preferencia ligantes que se sequen químicamente, como, por ejemplo, aceites, barnices de aceite y resinas alquídicas modificadas con aceite que se sequen oxidativamente o dos o más componentes que reaccionen entre sí químicamente.
- 25.

Resinas apropiadas son, por ejemplo, las siguientes:

la colofonia y sus derivados,



- la colofonia hidrogenada,
- la colofonia dimerizada o polimerizada,
- la colofonia esterificada con alcoholes monovalentes o polivalentes,
- 5. la resina de colofonia modificada con formadores de resina (como ácido acrílico y butandiol o ácido maleico y pentaheritrita),
- las resinas fenólicas solubles modificadas con colofonia y las resinas a base de compuestos acrílicos,
- 10. las resinas de maleinato,
- las resinas alquídicas sin aceite,
- las resinas alquídicas estiroldadas,
- las resinas alquídicas modificadas con viniltolueno,
- las resinas alquídicas con ácidos grasos sintéticos,
- 15. las resinas alquídicas de aceite de linaza,
- las resinas alquídicas de ricineno,
- las resinas alquídicas de aceite de ricino,
- las resinas alquídicas de aceite de soja,
- las resinas alquídicas de aceite de coco,
- 20. las resinas alquídicas de talol y de aceite de pescado,
- las resinas alquídicas acriladas,
- y asimismo los aceites y los barnices de aceites;
- las resinas terpénicas,
- las resinas polivinílicas,
- 25. (como el acetato de polivinilo,
- el cloruro de polivinilo,
- el cloruro de polivinilideno,
- los polivinilacetales,
- el alcohol polivinílico,



- el éter polivinílico y  
los polímeros mixtos y de injerto con diversos monómeros  
de vinilo),  
las resinas poliacrílicas,  
5. las resinas de acrilato,  
los poliestirenos,  
el poliisobutileno,  
los poliésteres a base de ácido ftálico, ácido maleico,  
ácido adípico, ácido sebácico, etc.,  
10. las resinas de naftalina y formaldehído,  
las resinas furánicas,  
las resinas cetónicas,  
las resinas aldehídicas,  
los poliuretanos (en particular, los productos previos ure-  
15. tánicos que no se endurecen hasta temperatura alta),  
las resinas epóxidas (en particular, las mezclas de resi-  
na y endurecedor que no se endurecen hasta temperatura al-  
ta) y sus precondensados;  
los productos previos de resinas de poliéster insaturadas,  
20. los prepolímeros de ftalato de dialilo,  
las poliolefinas como la cera de polietileno o la de poli-  
propileno,  
las resinas indémicas y cumaronidémicas,  
las resinas carbamídicas y sulfonamídicas,  
25. las resinas poliamídicas y poliestéricas,  
las resinas de silicona,  
el caucho y sus derivados (como el caucho cíclico y el  
caucho clorado);  
pero sobre todo



los derivados de celulosas como ésteres de celulosa (nitrocelulosa, acetato de celulosa, etc.)

y en particular

los éteres de celulosa, como

- 5. la metilcelulosa,
- la hidroxietilcelulosa,
- la hidroxipropilcelulosa,
- la cianoetilcelulosa,
- la etilcelulosa, y
- 10. la bencilcelulosa.

Pueden emplearse también los derivados respectivos de otros polisacáridos.

- 15. Las tintas de estampar (soluciones, dispersiones o emulsiones) preparadas por los métodos ya usuales con las resinas, los colorantes, los disolventes o los barnices de estampación que se han mencionado se aplican directamente, por el procedimiento expuesto antes, al material del soporte auxiliar que se ha de estampar.

- 20. Para mejorar la capacidad de uso de las tintas de estampar pueden añadirse facultativamente componentes tales como ablandadores, invividores, disolventes de emulsión alta (por ejemplo tetralina o decalina) y compuestos tensioactivos ionógenos o no ionógenos (como, por ejemplo el producto de condensación de ácido beta-naftalin-sulfónico con formaldehído, sulfonato de lignina parcialmente desulfonado o el producto de condensación de un mol de octilfenol con 8 a 10 de óxido de etileno).
- 25.

La composición cuantitativa de las tintas de estampar respecto a la mezcla de resinas y a la mezcla de di-





- manera ordinaria. Para ello se ponen en contacto los soportes auxiliares de impresión y las estructuras planas, textiles o no textiles, y se los mantiene a la temperatura de sublimación o respectivamente de difusión hasta
5. que los colorantes aplicados al soporte auxiliar se hayan trasladado al material textil. Para esto basta normalmente un calentamiento breve (de 10 a 60 segundos) a temperatura de 150 a 220°C. No obstante, las impresiones por transferencia son también posibles a temperaturas más bajas; por ejemplo, sobre el cloruro de polivinilo, a 100°C.
10. La impresión por transferencia puede realizarse ininterrumpidamente sobre un cilindro caldeado o también por medio de una placa caldeada (plancha o prensa caliente) y con empleo de vapor o de aire caliente en seco, a la presión atmosférica o en vacío.
- 15.

- Si la impresión por transferencia se realiza por medio de vapor, el chorro de éste puede enviarse, por ejemplo, a través del órgano que prensa el soporte de impresión contra el substrato que se ha de imprimir, o bien
20. puede hacerse pasar a través del substrato que se imprime, para lo cual pueden emplearse, por ejemplo, tambores perforados.

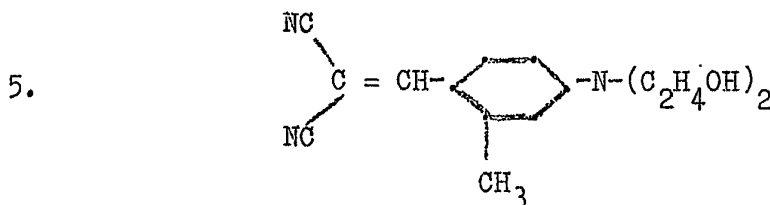
- En los ejemplos que siguen, mientras no se advierta otra cosa, las partes significan partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas están indicadas en grados centígrados. Entre parte en peso y volumen existe la misma relación que entre el gramo y el mililitro.
- 25.

Ejemplo 1



a) En un molino de arena se muelen durante 4 horas, refrigerando:

1 parte del colorante amarillo de la fórmula



10 partes de etilcelulosa (Ethocel E 7, Dow. Chem.),

42,5 partes de etanol y

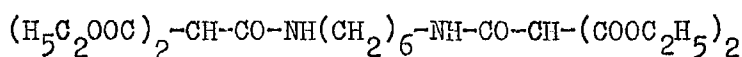
10. 42,5 partes de metil-etil-cetona.

Después de separar de la mezcla molida la arena, queda una tinta para estampar con distribución muy fina del colorante. La tinta para estampar obtenida se estampa sobre papel y se obtiene un papel de soporte intermedio apropiado para el procedimiento de impresión por transferencia.

15.

b) En un molino de arena se muelen durante 4 horas, refrigerando:

5 partes de un diisocianato enmascarado de la fórmula



20. (preparado según Liebigs Annalen 562, 205, 1949) y 95 partes de tetracloroetileno.

Después de separar de la mezcla molida la arena queda una pasta para estampar con distribución muy fina del diisocianato.

25.

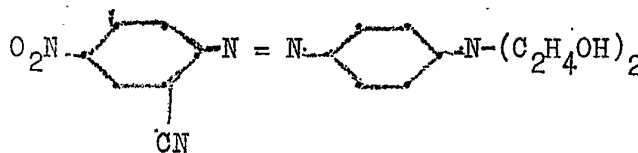
La pasta para estampar obtenida se estampa sobre papel y se obtiene un papel de soporte intermedio apropiado para el procedimiento de estampación por transferencia.



- c) En una prensa de planchar se transfiere el colorante, a 220° y durante 60 segundos, del papel de soporte intermedio obtenido según el ejemplo 1 a) a tejido de tereftalato de polietileno. Se obtiene una impresión amarilla con solidez al sublimado deficiente. Sobre la impresión obtenida se transfiere durante 60 segundos el compuesto de diisocianato del papel de soporte intermedio obtenido según el ejemplo 1 b). El compuesto de diisocianato transferido reacciona con el colorante y se obtiene una impresión amarilla con muy buena solidez al sublimado, a la luz y a la humedad.

Ejemplo 2

Con el colorante rojo de la fórmula



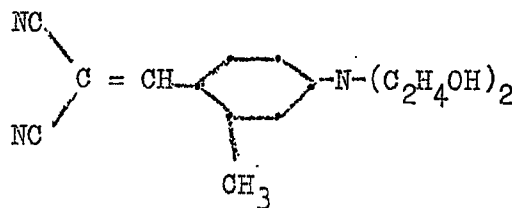
15.

se prepara análogamente a los ejemplos 1 a) y 1 b) el papel de soporte intermedio y se transfiere análogamente al ejemplo 1 c, sobre un tejido de nitrilo poliacrílico. Se obtiene un estampado rojo con solidez característica al calor seco.

20.

Ejemplo 3

Con el colorante amarillo de la fórmula



25.

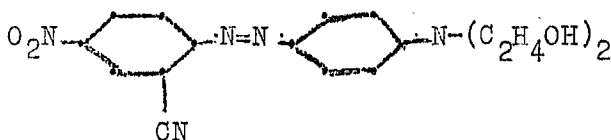


se prepara análogamente a los ejemplos 1 a) y 1 b) el papel de soporte intermedio y se transfiere primero el compuesto de diisocianato análogamente al ejemplo 1 c) sobre tejido de tereftalato de polietileno, luego se transfiere el colorante del papel de soporte intermedio obtenido según el ejemplo 1 a). Se obtiene un estampado amarillo con muy buena solidez al calor seco.

Ejemplo 4

Con el colorante rojo de la fórmula

10.



15.

se prepara análogamente a los ejemplos 1 a) y 1 b) el papel de soporte intermedio y se transfiere análogamente al ejemplo 1 c) sobre tejido de celulosa. Se obtiene un estampado con solidez característica al calor seco.

Ejemplo 5

Según el mismo procedimiento que se ha descrito en el ejemplo 4, puede obtenerse un estampado rojo sobre fibras de poliamida.

20.

Para estampar sobre lana puede procederse similarmente, pero se trabaja únicamente a temperaturas más bajas.

Ejemplo 6

25.

Se impregna un tejido de tereftalato de polietileno con una solución o bien una suspensión de un diisocianato  $(H_5C_2OOC)_2-CH-CO-NH(CH_2)_6-NH-CO-CH-(COOC_2H_5)_2$  (50 g/l)

402058



en tetracloroetileno a temperatura ambiente, se exprime y se saca en el aire. Sobre este tejido de tereftalato de polietileno se transfiere luego sobre una prensa de planchar durante 60 segundos y a 220°C el colorante del papel de soporte intermedio obtenido según el ejemplo 1 a). El colorante transferido reacciona con el diisocianato y se obtiene un estampado amarillo con una solidez muy buena al calor seco.

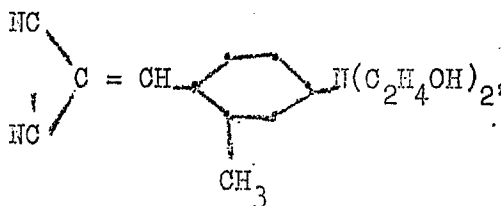
5.

Ejemplo 7

10. En un molino de arena se muelen durante 4 horas, refrigerando:

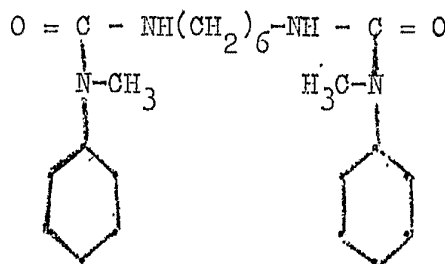
1 parte del colorante amarillo de la fórmula

15.



5 partes de un diisocianato enmascarado de la fórmula

20.



10 partes de etilcelulosa (Ethocel E 7, Dow. Chem).

42 partes de etanol y

25.

42 partes de metil-etil-cetona.

Después de separar de la mezcla molida la arena, queda una tinta para estampar con distribución muy fina del



colorante y del diisocianato enmascarado. La tinta para estampar obtenida se estampa sobre papel y se obtiene un papel de soporte intermedio apropiado para el procedimiento de estampación por transferencia.

- 5. En una prensa de planchar se transfiere el colorante a 200°C y durante 60 segundos, a un tejido de tereftalato de polietileno. Se obtiene un estampado amarillo con propiedad de fijación al calor en seco insuficiente. Sobre el estampado obtenido se transfiere durante 60 segundos a 220° C el compuesto de diisocianato. El compuesto de diisocianato transferido reacciona con el colorante y se obtiene un estampado amarillo con muy buena propiedad de fijación al calor seco.

REIVINDICACIONES

=====

- 15. Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad patentes suizas núms. 5009/71 del 26.4.71 y 2551/72 del 22.2.72.

- 20. 1. Procedimiento para la preparación de estampados sólidos a la humedad y al sublimado sobre estructuras planas textiles o no textiles según el procedimiento de estampación por transferencia, que se caracteriza porque sobre la estructura plana se fija según el procedimiento de estampación por transferencia colorantes introducidos que llevan grupos mercapto, de hidróxilo y/o amínicos, mediante acción de isocianatos o de desdobladores de isocianato.

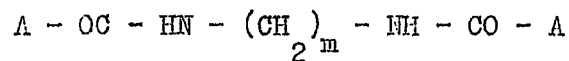
- 25. 2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado, por estamparse estructuras planas textiles.

mE

402058



3. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado por estamparse estructuras planas no textiles.
5. 4. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el isocianato o el desdoblador de isocianato se lleva sobre la fibra antes del estampado, o (a) mediante fulardeo o (b) mediante el procedimiento de transferencia.
10. 5. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el isocianato se lleva sobre el substrato o (a) después del estampado o (b) simultáneamente con el colorante.
15. 6. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque sobre el soporte auxiliar se encuentra un desdoblador de isocianato, que se descompone primero a una temperatura, en la que el colorante ya está transferido.
20. 7. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque sobre el soporte auxiliar se encuentra un desdoblador de isocianato de la fórmula



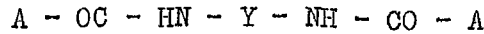
donde

25. A significa el radical de un alcohol, fenol, bisulfito, oxima, amida carboxílica o sulfónica, uretano, urea o una amina o un ácido carboxílico o compuesto de actividad metilénica, el ácido cianhídrico, o la cianamida, y m es 2, 4 ó 6.

*ME*

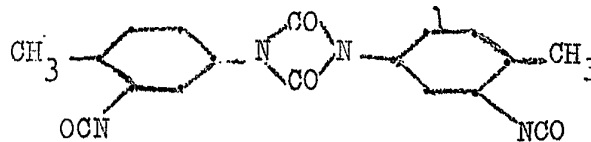


8. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque sobre el soporte auxiliar se encuentra un desdoblador de isocianato de la fórmula



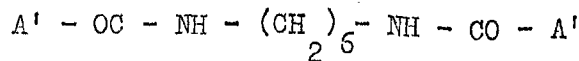
5. donde A tiene la significación indicada en la reivindicación 7, o Y representa o un radical de 1,4- ó 1,3-fenileno, que está insustituído o que está substituído mediante un radical de alquilo de peso molecular inferior o un átomo de cloro, un radical de 1,5-naftileno o un radical de 4,4'-difenilmetano.

9. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque sobre el soporte auxiliar se encuentra un desdoblador de isocianato dímero de la fórmula

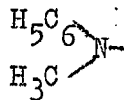


15.

10. procedimiento, según la reivindicación 7, caracterizado porque sobre el soporte auxiliar se encuentra un desdoblador de isocianato de la fórmula



20. donde A' significa un radical  $H_5C_2-O-OC)_2CH-$  o un radical



11. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se utiliza colorantes de dispersión con un grupo amínico primario o secundario acilable.

25.

12. Procedimiento, según la reivindicación 11,

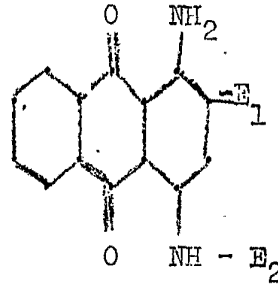
*ME*

402058



caracterizado porque se utiliza colorantes de dispersión de la fórmula

5.



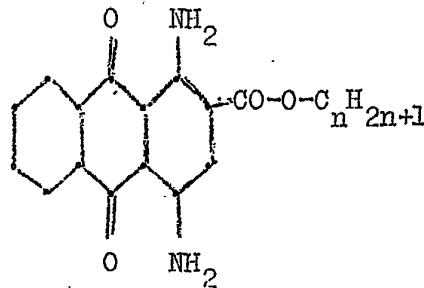
donde

10.  $E_1$  representa un grupo ciano o un átomo de hidrógeno y

$E_2$  representa un radical de fenilo o de aminofenilo,

o de la fórmula

15.



donde

n es 3 ó 4.

20.

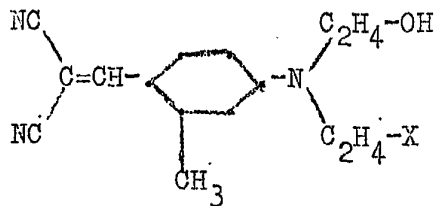
13. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se utiliza colorantes de dispersión, que contienen por lo menos un grupo amínico primario o secundario y por lo menos un grupo de hidroxilo.

25.

14. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se utiliza colorantes de dispersión de la fórmula

*MCE*

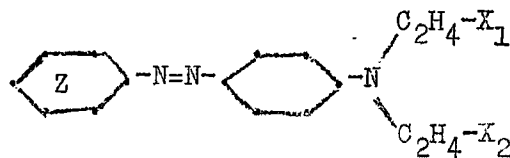
402058



5. donde

X representa un átomo de hidrógeno o de cloro o un grupo HO- o bien H<sub>3</sub>C-OC-O-.

10. 15. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se utiliza colorantes de dispersión de la fórmula



donde

15. X<sub>1</sub> representa un grupo HO- o bien H<sub>2</sub>N- o un átomo de hidrógeno,

20. X<sub>2</sub> representa un grupo HO-, H<sub>2</sub>N- o H<sub>3</sub>C-HN y el radical de fenilo Z está substituido mediante grupo nitro, ciano, de hidroxietilsulfamoilo, de aminoetilsulfamoilo o bien de sulfamoilo insubstituido.

16. Procedimiento, según la reivindicación 2, caracterizado por estamparse material textil de fibras semisintéticas o totalmente sintéticas.

25. 17. Procedimiento, según la reivindicación 16, caracterizado por estamparse fibras conteniendo grupos de éster, o fibras de poliéster o de éster de acetato de celulosa.

18. Procedimiento, según la reivindicación 16,

ME

402058



caracterizado por estamparse fibras de poliamida sintética.

19. Procedimiento, según la reivindicación 16, caracterizado por estamparse material textil de fibras acrílicas.
5. 20. Procedimiento, según la reivindicación 2, caracterizado por estamparse material textil de fibras naturales.
21. Procedimiento, según la reivindicación 20, caracterizado por estamparse material textil de celulosa, en especial algodón.
10. 22. Procedimiento, según la reivindicación 20, caracterizado por estamparse material textil de lana o de seda.
15. 23. Procedimiento, según la reivindicación 3, caracterizado por estamparse láminas u otras estructuras planas provistas eventualmente de un substrato textil de otra clase.
24. Procedimiento, según la reivindicación 23, caracterizado por estamparse material totalmente sintético.
20. 25. Procedimiento, según la reivindicación 23, caracterizado por estamparse cloruro de polivinilo.
26. Procedimiento, según la reivindicación 23, caracterizado por estamparse poliuretano.
25. 27. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 26, caracterizado por estamparse bajo utilización de vacío.
28. Procedimiento para la preparación de estampados sólidos a la humedad y al sublimado.

Según se describe y reivindica en la presente me-

*mte*

402058

23



moria descriptiva, que consta de 36 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 25 de Abril de 1.972.

p.a.

*J. A.*  
JAVIER IZQUIERDO

100.000.000.000

*ME*