



20 S

F.C. 15-I-76

426402

PATENTE DE INVENCION

Ref. Le A 15 038-Sp.

Int. Cl.:	C09B, D06P
-----------	------------

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE TINTAS DE ESTAMPACION PARA LA PREPARACION DE SOPORTES AUXILIARES PARA LA ESTAMPACION POR TRANSFERENCIA.

=====

*Solicitante:* BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

=====

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de tintas de estampación para la preparación de soportes auxiliares para la estampación sobre materiales de fibras textiles ácidamente modificados.

5

**POOR QUALITY**

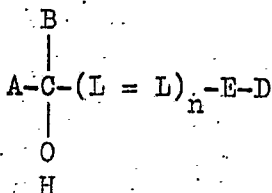
426402



- 2 -

Estas cintas se caracterizan porque contienen como mínimo:

5 a) como formador del colorante una base de carbinol de colorantes catiónicos sublimables a 160 - 240°C, de fórmula:



15 en la que A, B y D significan un resto arilo ó heterilo, B, adicionalmente, significa hidrógeno, ó junto con A forman los miembros restantes de un sistema de anillo heterocíclico, E significa un enlace directo ó un grupo  $\text{>N}$ -alquilo, L significa un grupo metínico, en caso dado sustituido por alquilo, nitrilo ó alcóxicarbonilo ó representa un átomo de nitrógeno y n significa los números 0 ó 1;

20 b) un disolvente orgánico neutro, prácticamente anhidro y,

c) una resina neutra que sea soluble en este disolvente.

25 Bajo "estampación de transferencia" se entiende un moderno proceso de teñido y estampación que se caracteriza porque en los colorantes se transfiere por la acción de calor, y opcionalmente de presión, desde un soporte auxiliar, estampado con tintas de estampación especiales, sobre un sustrato que ha de ser estampado, es decir, que por lo general  
30 se transfiere por sublimación. (Véase, por ejemplo, patente



francesa 1.223.330 y 1.334.829). Hasta ahora se empleaban --  
por lo general para esta finalidad, como colorantes, los co-  
lorantes de dispersión fácilmente sublimables y como sustra-  
tos preferentemente materiales de fibras de poliéster.

5 Los colorantes a emplear según la presente inven-  
ción, son, por el contrario, adecuados para la estampación -  
de materiales textiles tejibles con colorantes básicos.

10 Como soportes auxiliares sirven, como en el proce-  
dimiento de transferencia usual, preferentemente el papel, -  
pero también celofán, textiles de celulosa, láminas de metal  
y similares.

15 En los colorantes de fórmula I, necesarios para --  
las nuevas tintas de estampación, los radicales arilo A, B y  
D representan radicales naftilo y, preferentemente, radica-  
les fenilo en los cuales como mínimo uno lleva, en la posi-  
ción 4 con respecto al átomo de carbono central, un sustitu-  
yente amino, alquilamino, dialquilamino, arilamino, arilal-  
quilamino, alcoxi ó aralcoxi. Además, estos restos pueden --  
contener ulteriores sustituyentes no iónicos usuales en la -  
química de los colorantes, tales como nitro, halógeno, al-  
quilo, cicloalquilo, hidroxilo, alcoxi, aralcoxi, cicloalco-  
20 xi, ariloxi, aciloxi, acilo, alcoxicarbonilo, amidocarbonilo,  
nitrilo, amino, alquilamino, dialquilamino, acilamino, mer-  
capto, alquilmercapto y arilmercapto, entendiéndose bajo --  
25 "acilo", por lo general, alquilcarbonilo ó arilcarbonilo.

Restos heterilo A, B y D adecuados son restos de -  
los siguientes heterociclos:

30 indol, indolina, tiazol, benzotiazol, imidazol, --  
benzimidazol, 1,2,4-triazol, indazol, pirazol, piridina, qui-  
nolina, pirimidina, quinoxalina, pirano, benzo(b)-pirano, --

426402

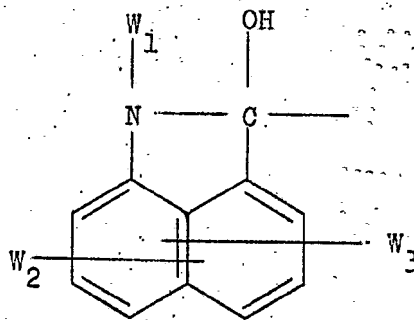
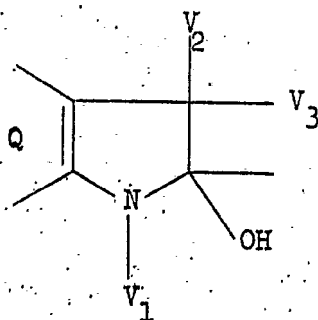


- 4 -

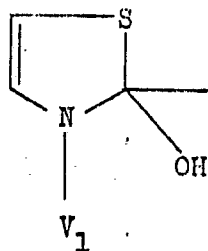
así como benzo(cd)-indol.

También estos restos pueden estar ulteriormente --  
sustituídos, en la forma usual por sustituyentes no ionóge-  
nos, tales como por ejemplo, alquilo, cicloalquilo, arilo, -  
5 halógeno y alcoxi.

Heterociclos adecuados, que pueden formar A y B --  
junto con el átomo de carbono central en los compuestos de --  
fórmula I, son



ó,



25 en la que Q significa un resto arileno condensado y V<sub>1</sub>, V<sub>2</sub>,  
V<sub>3</sub>, W<sub>1</sub>, W<sub>2</sub> y W<sub>3</sub> significan sustituyentes usuales para estos  
tipos de colorantes, tales como por ejemplo, H, alquilo, ha-  
lógeno y otros.

30 Bajo los restos alquilo mencionados anteriormente  
en cualquier relación arbitraria se han de entender los res-  
tos alquilo saturados e insaturados, que preferentemente con

426402



- 5 -

tienen 1 - 4 átomos de carbono y pueden estar en caso dado, sustituidos, preferentemente una vez, por halógeno, OH, CN, alcoxi, fenilo, etc.

5 Como ejemplos sean mencionados: metilo, etilo, propilo, butilo, vinilo, alilo y cianetilo.

10 Bajo los restos arilo mencionados anteriormente - en relación arbitraria se han de entender, siempre que no se defina otra cosa, ante todo los restos fenilo que preferentemente pueden estar sustituidos una a tres veces por halógeno,  $C_1-C_4$ -alquilo ó  $C_1-C_4$ -alcoxi. Los restos cicloalquilo anteriormente mencionados son preferentemente los restos ciclo-  
15 pentilo y ciclohexilo que pueden estar sustituidos, por ejemplo, por halógeno ó  $C_1-C_4$ -alquilo. Los restos alcoxi mencionados mas arriba en relación arbitraria tienen preferentemente 1 - 4 átomos de carbono.

Los formadores de colorantes a emplear según la presente invención son conocidos, ó bien se pueden obtener fácilmente según procedimientos conocidos.

20 Estos se sintetizan bien directamente (véase por ejemplo, A 354.201) ó se liberan de las sales colorantes correspondientes en forma conocida, por ejemplo, por reacción con solución de hidróxido sódico.

25 Las sales colorantes a su vez, son conocidas. Sales colorantes adecuadas para la obtención de los compuestos a emplear según la presente invención son:

30 1. Los colorantes di- y triariletánicos, tal y como se describen en Colour Index (por ejemplo, C. I. Basic Blue 1, C. I. Basic Blue 5 y C. I. Basic Green 4) ó en la literatura de patentes mas modernas (publicaciones alemanas DOS 1.811.337, 1.811.338, 1.811.651 y 1.811.652).

426402



- 6 -

2. Colorantes indolilarilmetánicos, tal y como se describen, por ejemplo, en la publicación alemana DOS 1.569.742.

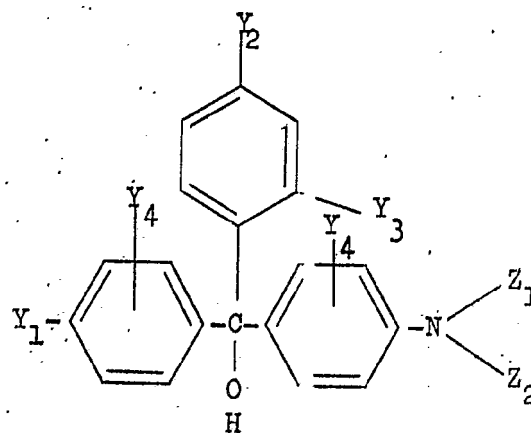
3. Los colorantes cianínicos, tal y como se describen, por ejemplo, en Colour Index, por ejemplo, C. I. Basic Violet 16 y C. I. Basic Orange 22.

4. Los colorantes azacianínicos, tal y como se describen en las patentes alemanas 1.083.000, 1.150.475 y 1.150.476, así como 1.163.775.

5. Los colorantes cianínicos, que se derivan de derivados de naftolactama, por ejemplo, aquellos de las patentes alemanas 1.170.569, 1.184.882, 1.190.126, 1.190.126b, 1.287.004 y 1.225.325.

6. Los colorantes berzo-(b)-piránicos tal y como se describen en Helv. 34, 1.772 (1.951) y Teintex No. 8 - 9, 459 (1.972).

Formadores de colorantes especialmente adecuados son aquellos de fórmula:



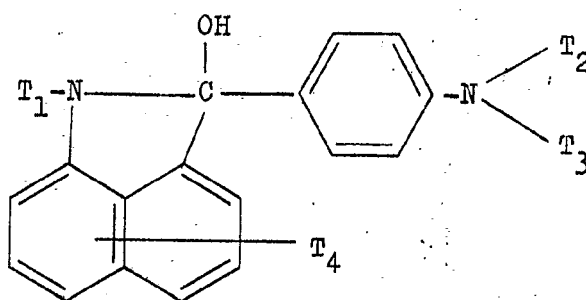
en la que  $Z_1$  y  $Z_2$  significan hidrógeno ó  $C_1-C_4$ -alquilo,  $Y_1$  -



significa amino,  $C_1-C_4$ -alquilamino,  $C_2-C_4$ -dialquilamino ó --  
 $C_1-C_4$ -alcoxi,  $Y_2$  significa  $Y_1$  ó H y  $Y_3$  e  $Y_4$  significan H, me-  
 tilo y/ó cloro.

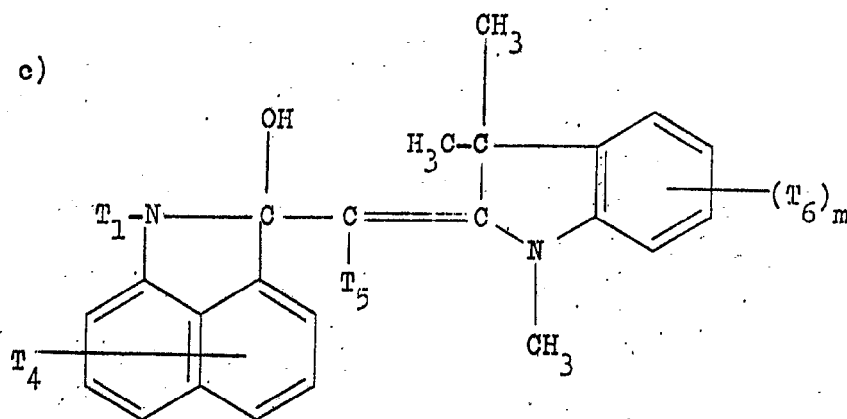
(Tienen especial preferencia aquellos con  $Y_1 = OCH_3$ ,  
 $Y_4 = H$  e  $Y_3 = Cl$  ó  $CH_3$ ).

b)



en la que  $T_1$  significa metilo, etilo, n-propilo, n-butilo ó  
 cianoetilo,  $T_2$  significa metilo, etilo,  $T_3$  significa  $T_2$  ó H  
 y  $T_4$  significa H, Br ó Cl.

c)

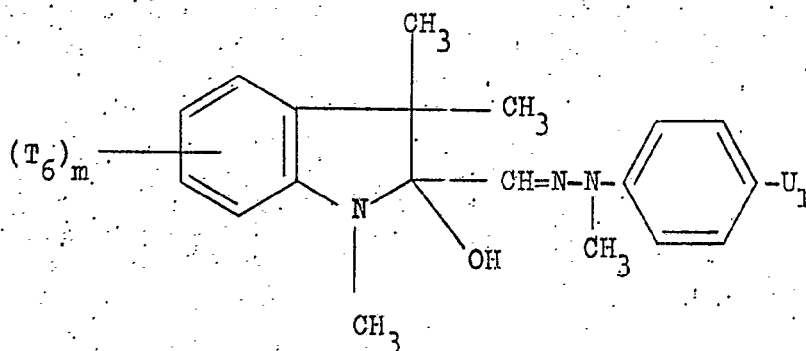


en la que  $T_1$  y  $T_4$  tienen los significados arriba indicados y  
 $T_5$  significa H ó CN,  $T_6$  significa H,  $CH_3$ ,  $OCH_3$ ,  $NO_2$ , Cl, --



COOCH<sub>3</sub> ó COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> y m significa 1. ó 2.

d)



en la que T<sub>6</sub> y m tienen los significados indicados y U<sub>1</sub> significa hidrógeno, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcoxi ó C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-alquil carbonilamino.

15 Los formadores de colorante a emplear según la presente invención se pueden emplear tanto en forma pura, sin diluir, en forma pulverulenta, así como también en forma de un preparado. Un método adecuado para obtener un preparado es especialmente el procedimiento descrito en la publicación alemana DOS 1.469.724, según el cual el colorante se amasa con una resina que no plastifica por debajo de 120°C, un agente de dispersión no ionógeno, y en caso dado un antioxidante y el granulado obtenido se moltura.

20

En las tintas de estampación de la presente invención el colorante se presenta generalmente en forma disuelta.

25

Disolventes adecuados son los disolventes neutros, es decir aquellos disolventes que no reaccionen químicamente con los formadores de colorante, por ejemplo, hidrocarburos tales como benceno, tolueno y xileno; hidrocarburos clorados tales como clorobenceno, cloruro etilénico, tricloroetileno

30



5 y tetracloroetileno; alcoholes tales como etanol, metanol, -  
isopropanol, butanol alcoholbencílico; cetonas tales como me-  
tiletilcetona, ciclohexanona, así como diversos éteres y és-  
teres. Se emplean en forma pura y como mezclas. Disolventes  
preferentes son los hidrocarburos mencionados y entre estos,  
a su vez, el tolueno.

10 Para la obtención de las nuevas tintas de estampa-  
ción se pueden emplear como resinas fundamentalmente los mis-  
mos tipos empleados para la obtención de las tintas de estam-  
pación de transferencia a base de colorantes de dispersión,  
siempre y cuando las resinas reaccionen neutro debido a la -  
sensibilidad al ácido y a los alcalis de los colorantes se-  
gún la presente invención.

15 Resinas adecuadas son, por ejemplo, las resinas co-  
tónicas, tales como la resina sintética AFS<sup>®</sup> y el éter de -  
celulosa, tal como la celulosa etílica.

20 Para mejorar la exactitud de los contornos de las  
estampaciones obtenidas según la presente invención se pueden  
recubrir, en caso deseado, los soportes auxiliares, estampa-  
dos con las nuevas tintas de estampación, con una capa inco-  
lora de aglutinante ó de resina, según las indicaciones de -  
la publicación alemana DOS 2.110.910.

25 Como sustratos, que en procedimiento de estampa-  
ción por transferencia recogen el colorante, son adecuados,  
como ya se han mencionado, los materiales usuales tejibles -  
con colorantes básicos tales como por ejemplo, aquellos, de  
poliacrilonitrilo, de copolímeros de acrilonitrilo con otros  
compuestos de vinilo, tales como cloruro de vinilo, cloruro  
de vinilideno, fluoruro de vinilo, acetato de vinilo, vinil-  
30 piridina, vinilimidazol, alcohol vinílico, ésteres y amidas



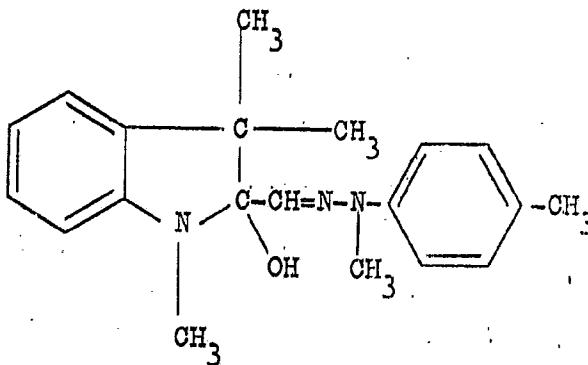
5 acrílicas y metacrílicas, dicianetileno asimétrico y de mate-  
 riales sintéticos ácidamente modificados, especialmente de -  
 poliéster aromáticos ácidamente modificados y de fibras de -  
 poliamida ácidamente modificada. Los poliésteres aromáticos  
 ácidamente modificados son, por ejemplo, los productos de po-  
 10 licondensación de ácido sulfotereftálico y etilenglicol; es  
 decir, los polietilenglicoltereftalatos que contienen grupos  
 ácido sulfónico (tipo "Dacron 64" de E. I. Dupon de Nemours  
 and Company), tal y como se describen en la patente belga --  
 549.179 y en la patente US 2.893.816.

La transferencia del colorante se efectúa a tempe-  
 raturas de 160 a 240°C, preferentemente 200 a 220°C, durante  
 15 15 a 60 segundos.

La transmisión de calor se puede efectuar mediante  
 contacto directo con placas de calentamiento, mediante aire  
 caliente, vapor caliente ó radiación con rayos infrarrojos.  
 Se obtienen tejidos ó estampaciones, sobre los materiales em-  
 pleados como sustratos, que tienen buenas propiedades de uso.

20 EJEMPLO 1:

20 g. de una base de carbinol, de fórmula:





se molturan con 0 - 7,5 g. de una resina de ciclohexanona-formaldehído con un punto de plastificación superior a 160°C, - así como 10 - 2,5 g. de celulosa etílica N<sub>4</sub> en un molino de perlas.

5

Mediante adición de tolueno, que contiene un 10 % de políceras, se preparan 100 partes de una tinta de estampación. Con esta tinta de estampación se impregna un papel mediante una pistola pulverizadora. Prensando este papel durante 15 - 30 segundos a 180°C contra un textil de fibras de poliácilonitrilo se obtiene una estampación amarilla con buenas propiedades de solidaz.

10

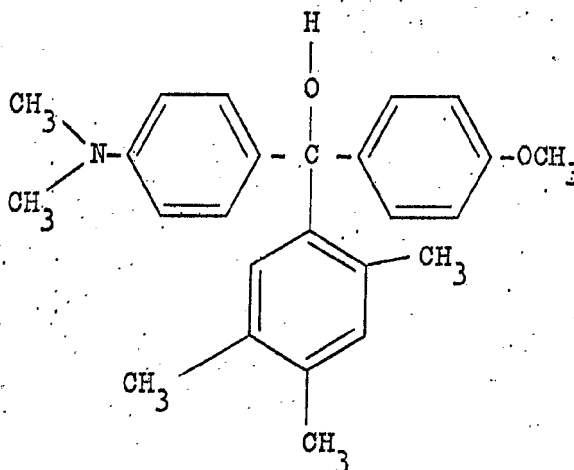
Empleando un textil de fibras de poliéster ácidamente modificadas (Dacron 64), se obtiene asimismo un tejido amarillo fuerte.

15

#### EJEMPLO 2.

20 g. de una base de carbinol, de fórmula:

20



25

se disuelven en 800 g. de tolueno que contiene un 10 % de políceras. El papel se impregna con esta solución y se seca. -

30

426402

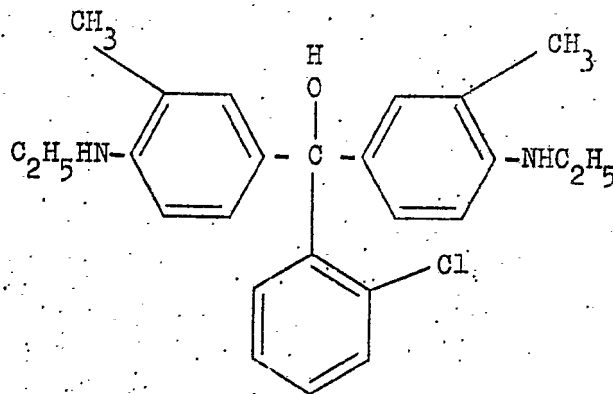


- 12 -

Prensando este papel a 180°C contra un tejido de fibras de poliacrilnitrilo se obtiene un tñido rojo con buenas propiedades de solidez.

EJEMPLO 3.

20 g. de una base de carbinol, de fórmula:



se elaboran como en el ejemplo 2 a una tinta de estampación. Con esta tinta de estampación se impregna una lámina de aluminio, mediante una pistola pulverizadora. Prensando esta lámina durante 15 - 40 segundos a 180°C contra un tejido de fibras de poliacrilnitrilo se obtiene una estampación azul clara. Empleando un textil de poliamida ácidamente modificada - se obtiene asimismo una estampación azul.

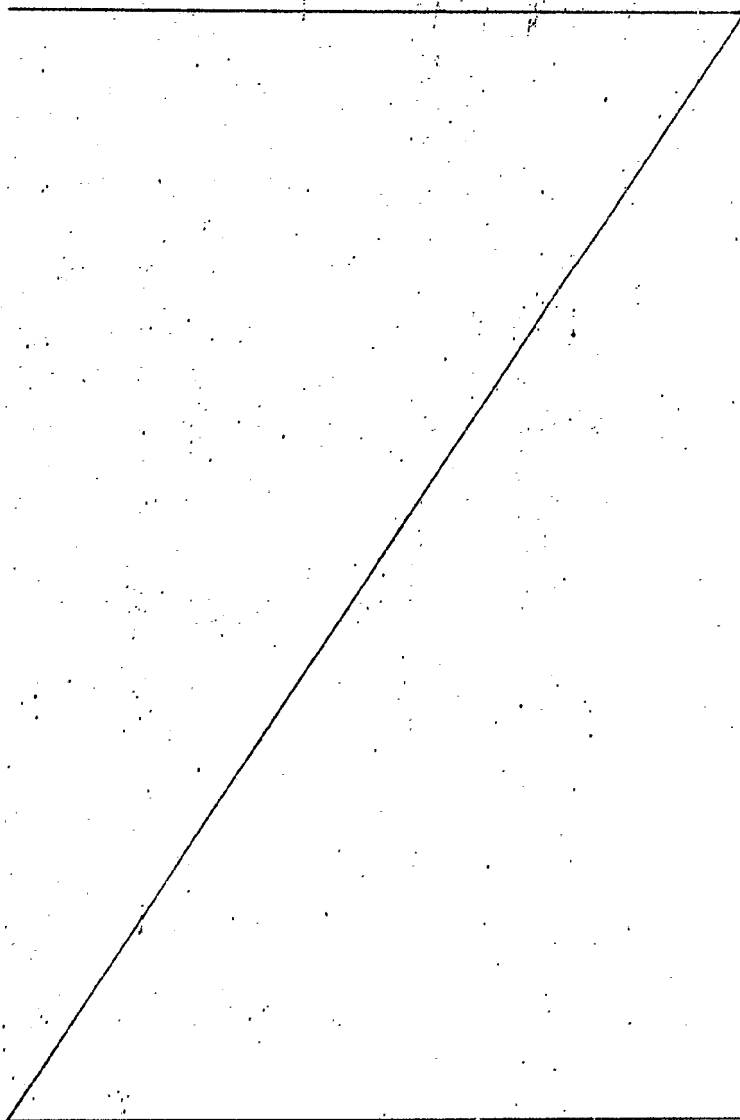
Empleando para la obtención de las tintas de estampación, en lugar de los formadores de color empleados en los ejemplos 1 - 3, las bases de carbinol indicadas mediante las fórmulas en las tablas a continuación se obtienen, con ayuda de los sustratos auxiliares, con ellos, sobre materiales de fibras textiles ácidamente modificadas, por ejemplo aquellas

426402



- 13 -

de poliacrilnitrilo, estampaciones de transferencia con las tonalidades de color indicadas en la última columna.



426402

- 14 -



426402

1974

EJEMPLO	Fórmula	Color
4		Verde
5		Azul
6		Azul

426402

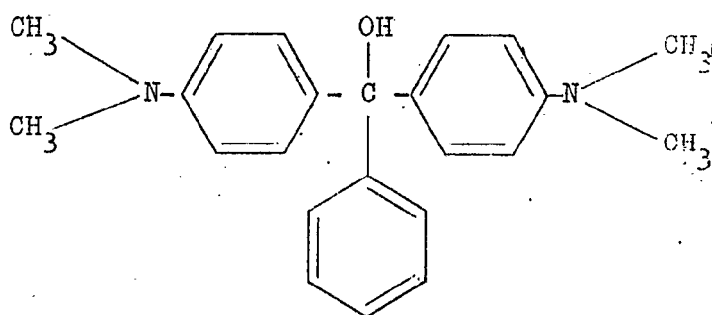
- 14 -

EJEMPLO

Fórmula

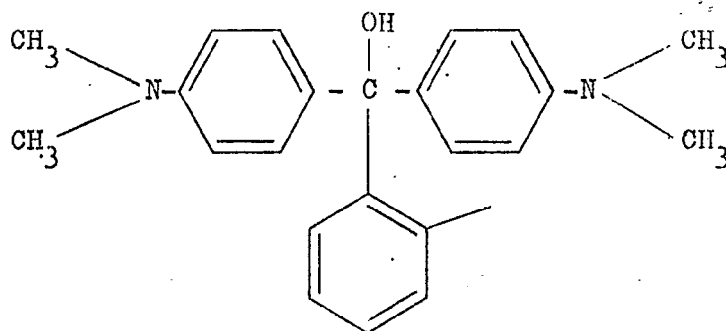
C:

4



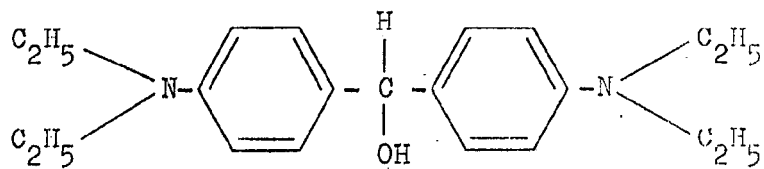
V:

5



A:

6



A:



426402

Color

---

Verde

Azul

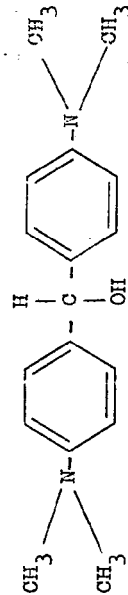
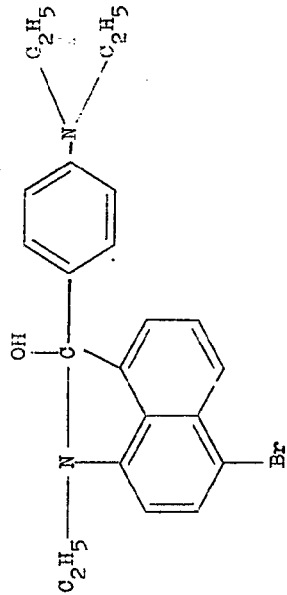
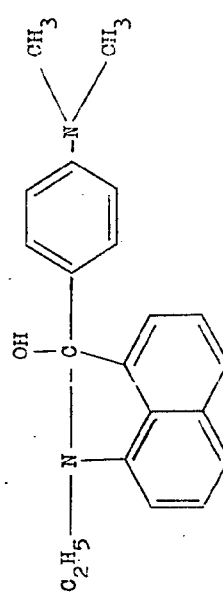
Azul

5  
5

426402

- 15 -

426402

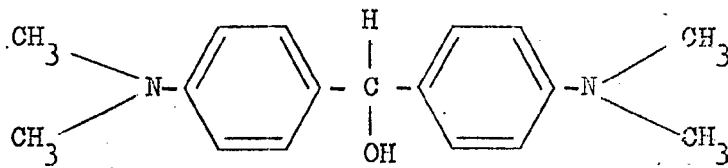
Ejemplo	Fórmula	Color
7		Azul
8		Azul rojizo
9		Azul rojizo

426402

Ejemplo

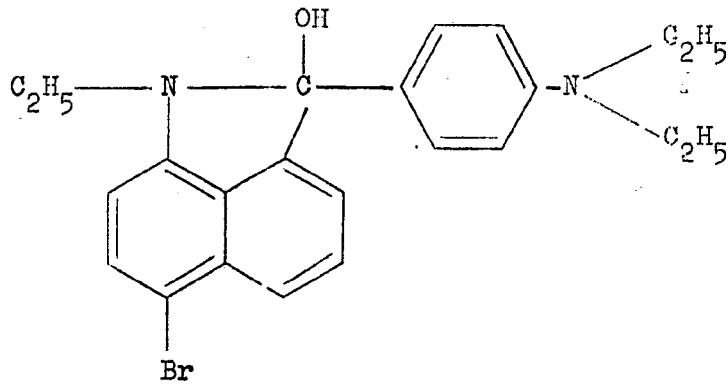
Fórmula

7



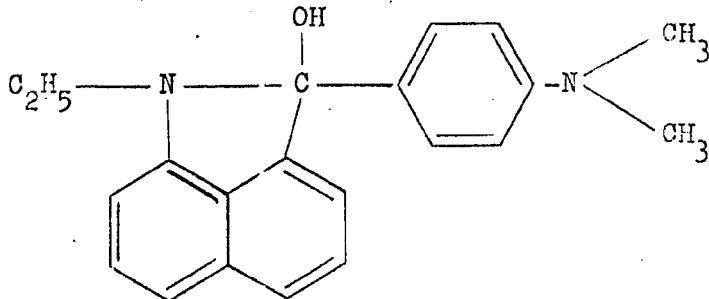
Azul

8



Azul

9



Azul

426402

Color

---

CH<sub>3</sub>

Azul

CH<sub>3</sub>

2H<sub>5</sub>

Azul rojizo

2H<sub>5</sub>

H<sub>3</sub>

Azul rojizo

H<sub>3</sub>

426402

- 16 -

426402



Ejemplo	Fórmula	Color
10		Azul rojizo
11		Azul
12		Azul

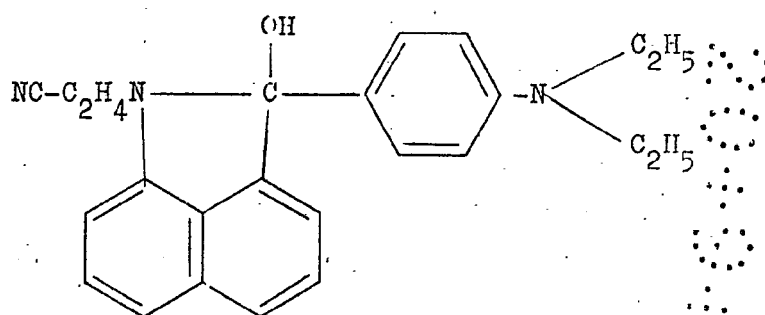
426402

- 16 -

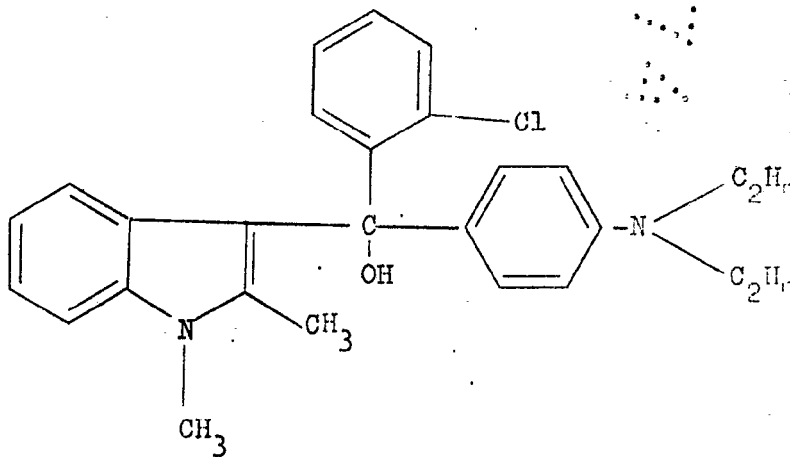
Ejemplo

Fórmula

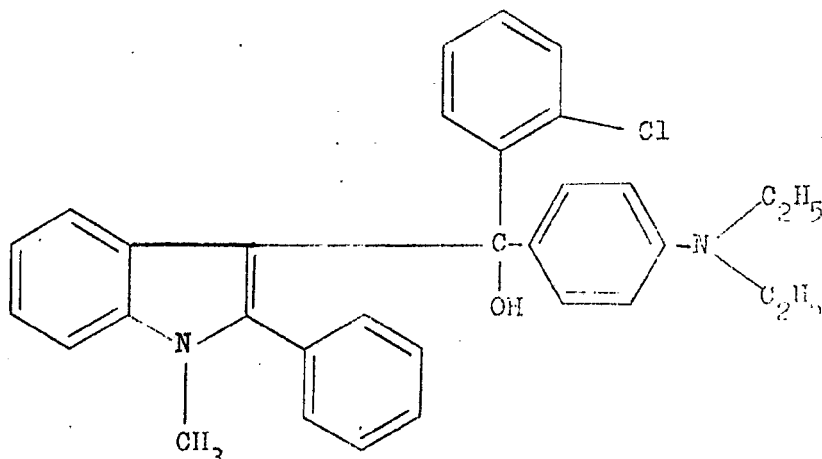
10



11



12





426402

Color

---

Azul rojizo

$C_2H_5$

Azul

$C_2H_5$

$C_2H_5$

Azul

$C_2H_5$



426402

- 17 -

426402

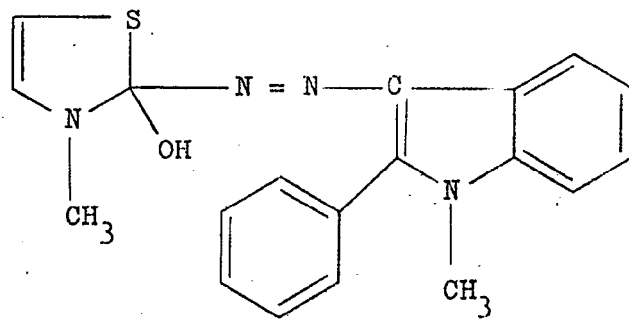
Ejemplo	Fórmula	Color
13		Rojo
14		Rojo azulado
15		Rojo azulado

426402

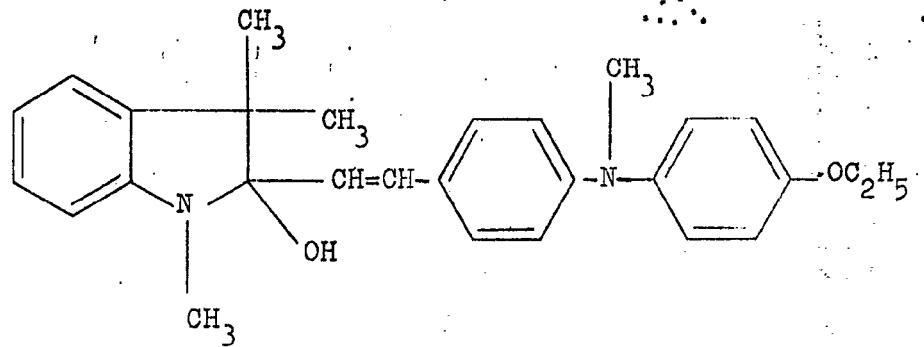
Ejemplo

Fórmula

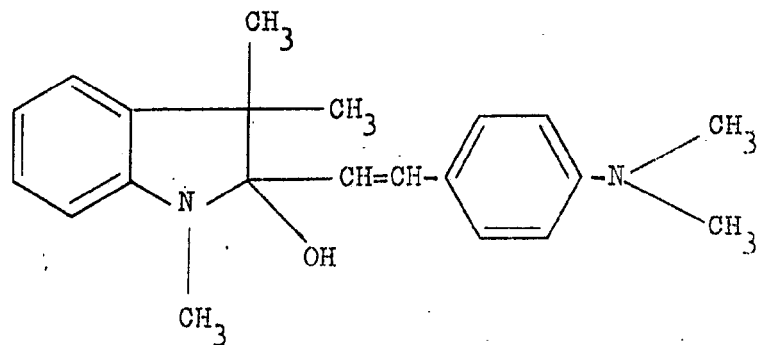
13



14



15





426402

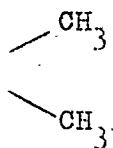
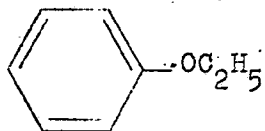
Color

---

Rojo

Rojo azulado

Rojo azulado



426402

426402



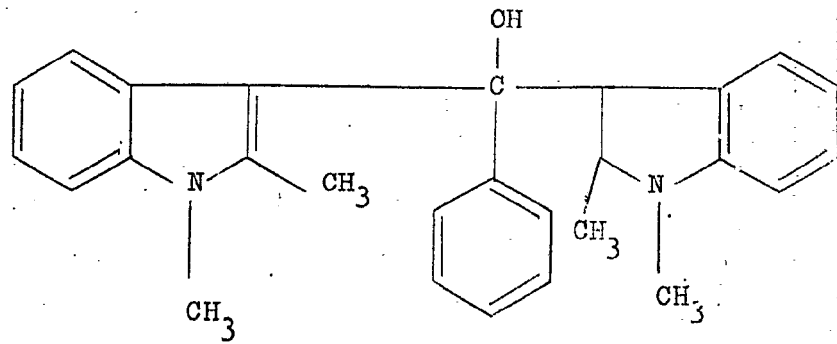
Ejemplo	Fórmula	Color
16		Rojo
17		Naranja
18		Amarillo oro

426402

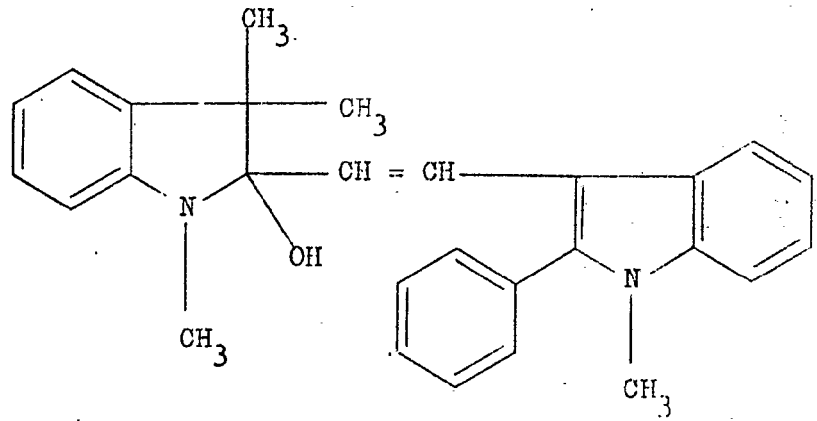
Ejemplo

Fórmula

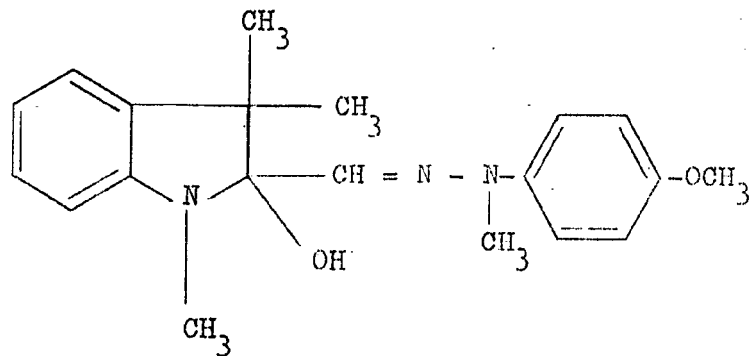
16



17



18



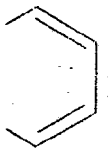


426402

Color



Rojo



Naranja

H<sub>3</sub>

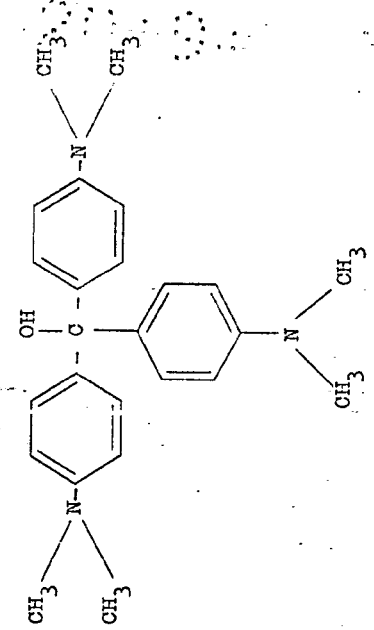
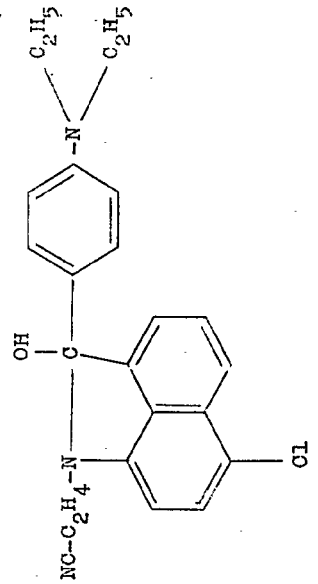
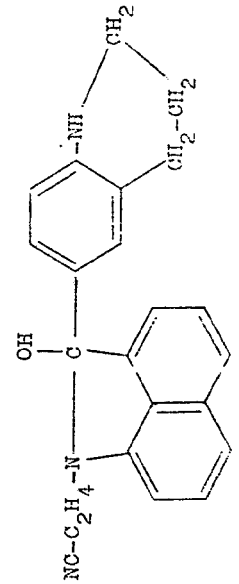
Amarillo oro

426402

- 19 -



426402

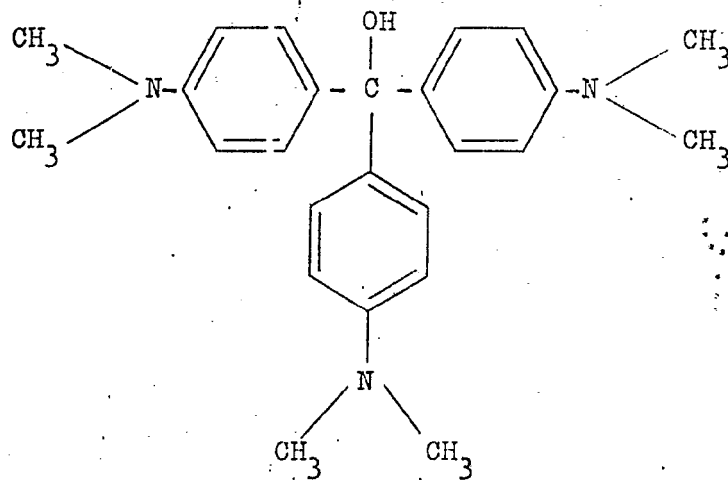
Ejemplo	Fórmula	Color
19		Violeta
20		Azul
21		Azul

Ejemplo

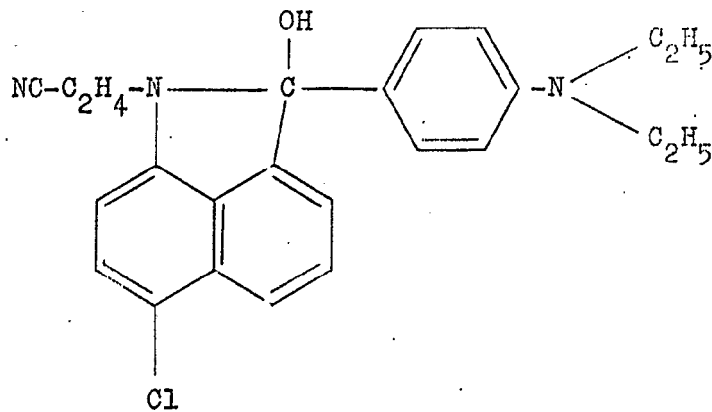
Fórmula

C

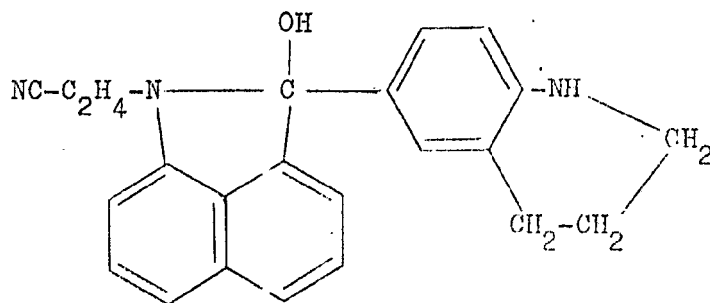
19



20



21





426402

Color

---

Violeta

Azul

Azul



841974

426402

- 20 -

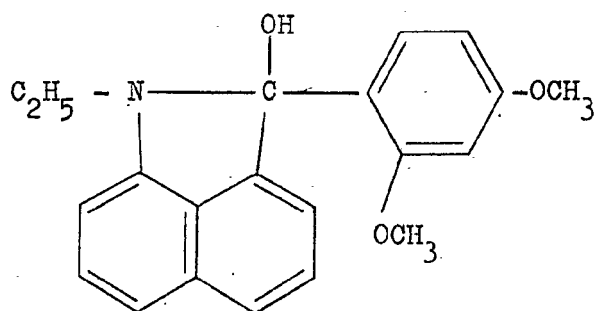
426402

Ejemplo	Fórmula	Color
22		Naranja
23		Rojo
24		Rojo

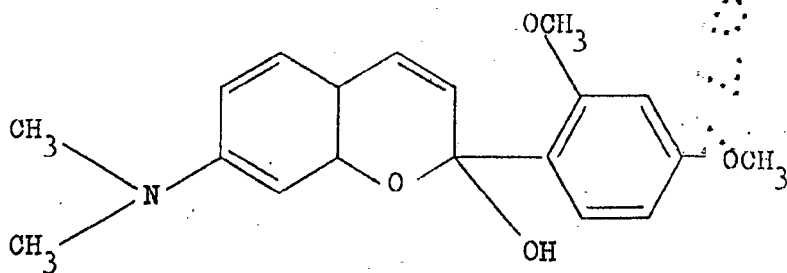
Ejemplo

Fórmula

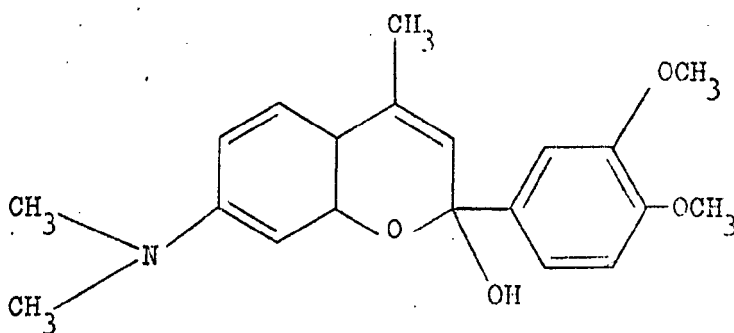
22



23



24





426402

Color

---

Naranja

Rojo

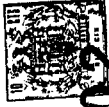
Rojo

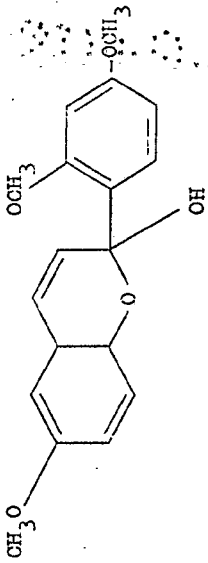
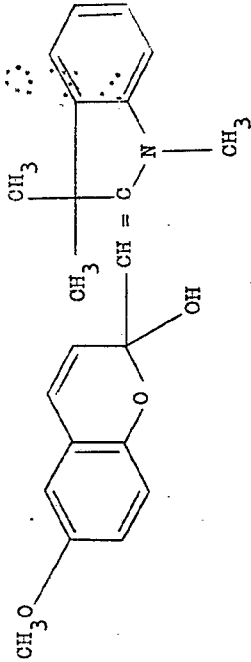
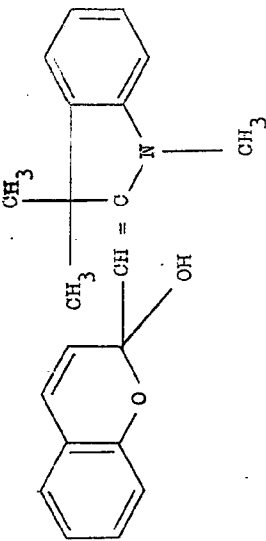
I<sub>3</sub>

426402

- 21 -

426402



Ejemplo	Fórmula	Color
25		Naranja
26		Naranja
27		Naranja

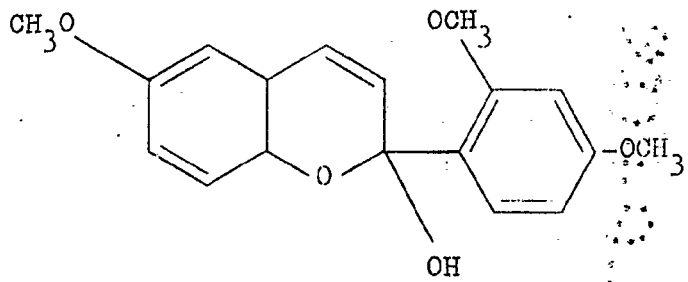
423402

- 21 -

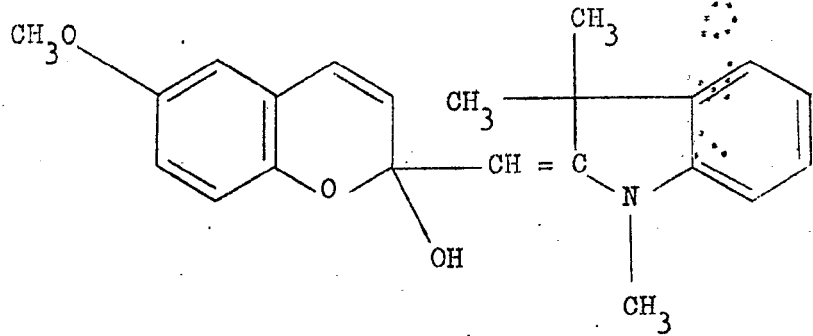
Ejemplo.

Fórmula

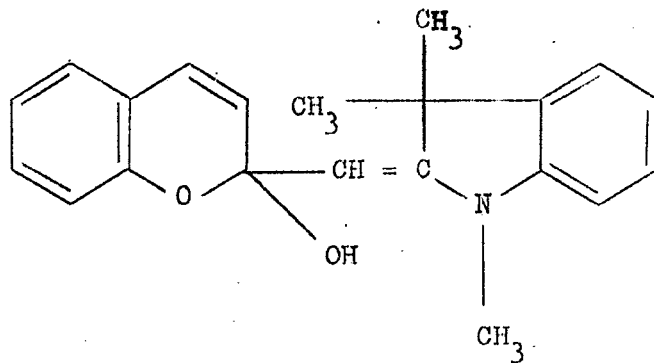
25



26



27



426402



Color

Naranja

Naranja

Naranja

426402

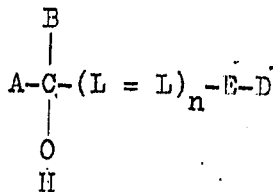


- 22 -

N O T A

5            Descrita suficientemente la naturaleza del invento,  
así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacer-  
se constar que las disposiciones anteriormente indicadas, --  
son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no --  
alteren su principio fundamental. También se hace constar --  
que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presen-  
tada en Alemania, con fecha 18 de mayo de 1.973, bajo el nú-  
mero P 23 25 154.9, acogiéndose por lo tanto a los benefi-  
10            cios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, --  
siendo lo que constituye la esencia del referido invento y --  
por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en --  
España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE TINTAS DE  
ESTAMPACION PARA LA PREPARACION DE SOPORTES AUXILIARES PARA  
15            LA ESTAMPACION POR TRANSFERENCIA; caracterizándose por lo si-  
guiente:

19.- Procedimiento para la obtención de tintas de  
estampación para la preparación de soportes auxiliares para  
la estampación por transferencia sobre materiales de fibras  
20            textiles ácidamente modificados, caracterizado porque como -  
formador de colorante contiene una base de carbinol de colo-  
rantes catiónicos que se pueden sublimar a 160 - 240°C, de -  
fórmula:



30

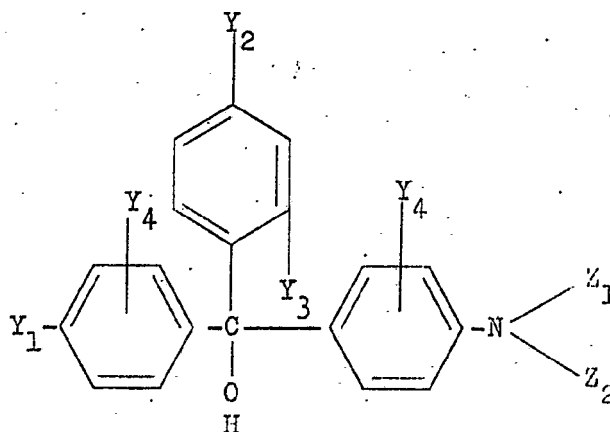




en la que A, B y D representan un radical arilo ó heterilo, B adicionalmente significa hidrógeno ó junto con A forma los miembros restantes de un sistema de anillo heterocíclico, E significa un enlace directo ó un grupo  $>N$ -alquilo, L significa un grupo metínico, en caso dado sustituido por alquilo, nitrilo ó alcóxicarbonilo, ó representa un átomo de nitrógeno y n significa los números 0 ó 1; un disolvente orgánico neutro, prácticamente anhidro y una resina neutra que es soluble en este disolvente.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como formadores de colorante se emplean aquellos de fórmula:

a)

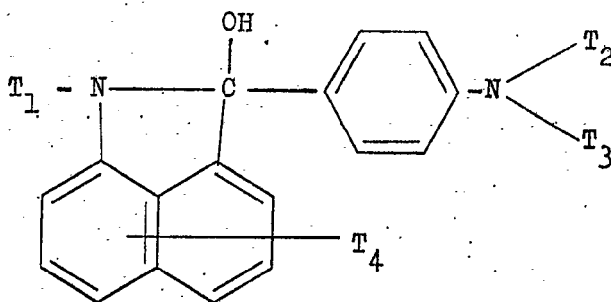


en la que  $Z_1$  y  $Z_2$  significan H ó  $C_1-C_4$ -alquilo,  $Y_1$  significa amino,  $C_1-C_4$ -alquilamino,  $C_2-C_4$ -dialquilamino ó  $C_1-C_4$ -alcóxi,  $Y_2$  ó H,  $Y_3$  e  $Y_4$  significan H, metilo ó cloro.

*Handwritten signature*



b)

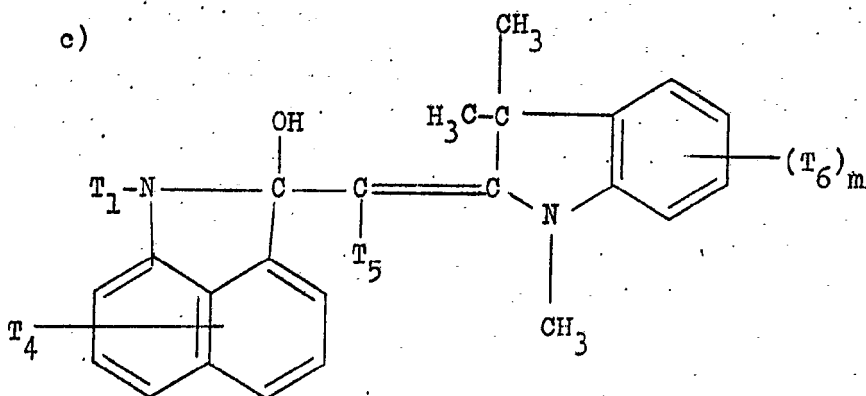


5

en la que  $T_1$  significa metilo, etilo, n-propilo, n-butilo ó cianetilo,  $T_2$  significa metilo ó etilo,  $T_3$  significa  $T_2$  ó H y  $T_4$  significa H, Br, ó Cl.

10

c)

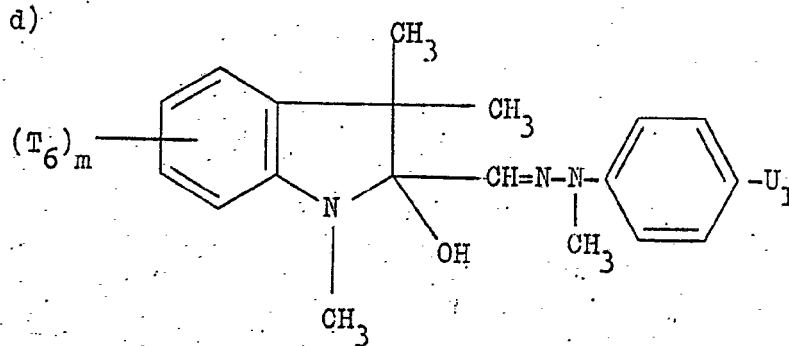
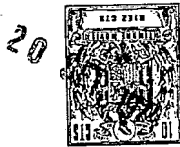


15

20

en la que  $T_1$  y  $T_4$  tienen el significado indicado y  $T_5$  significa H ó CN,  $T_6$  significa H,  $CH_3$ ,  $OCH_3$ ,  $NO_2$ , Cl,  $COOCH_3$  ó  $COOC_2H_5$  y m significa 1 ó 2; y

*Handwritten signature or initials.*



5

10

en la que  $T_6$  y  $m$  tienen el significado indicado y  $U_1$  significa hidrógeno,  $C_1-C_4$ -alquilo,  $C_1-C_4$ -alcoxi ó  $C_2-C_5$ -alquilcarbólamino.

15

3ª.- Procedimiento para la obtención de tintas de estampación para la preparación de soportes auxiliares para la estampación por transferencia, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 25 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT 1974

L. GOMEZ ACEBO Y MODET  
F. p. Firmado: L. Gomez Fernández