



Int. Cl.: C09D

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

por "SOPORTES PROVISIONALES UTILIZABLES EN LA TECNICA DE TERMOIMPRESION", a favor de la firma suiza SUBLISTATIC HOLDING S.A., residente en Spielhof 3 8750 - GLARIS - (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Es sabido que se pueden imprimir textiles y otras superficies planas de materiales sintéticos por transferencia en caliente del dibujo o diseño previamente impreso sobre un soporte intermedio, compuesto en general por papel, eventualmente entrecolado sobre una hoja de aluminio, (ver 5. patente francesa 1 223 330).

Si se emplean tintas acuosas para imprimir el soporte intermedio, se plantean al impresor del papel cierto número de problemas difíciles de resolver. Por esta razón, se 10. emplean con preferencia, en los procesos conocidos de termoin-



- presión, soportes intermedios de papel que han sido preparados con la ayuda de tintas con disolventes. Como quiera que el procedimiento por vía acuosa da lugar a soportes intermedios a menudo pegadizos y sensibles a la humedad, hay que cuidar hasta de la ligera humedad de las manos del personal que los manipula, el procedimiento de las tintas con disolventes descrito en la patente francesa 1 585 119, procura soportes no pegadizos e insensibles a la humedad, por consiguiente no tienden a deteriorarse cuando se almacenan en atmósfera húmeda incluso durante un tiempo prolongado. Sin embargo, estos soportes presentan el inconveniente de no adherirse a la materia sobre la que debe ser transferido el dibujo, cuando se pone en contacto a la temperatura de transferencia, de modo que ciertos defectos, como el difuminado de las líneas del diseño, pueden proceder de esta falta de adherencia de los soportes. Se ha tenido que recurrir, pues a un sobrelacado de las impresiones coloreadas con la ayuda de una substancia que favorece la adherencia del soporte al textil. El sobrelacado evita también que al enrollarse, los colorantes no manchen el envés del papel, lo cual, dada la porosidad de éste, ocasiona manchas sobre el soporte definitivo cuando se hace la transferencia. A pesar de estas ventajas, el sobrelacado de los papeles empleados en termopresión, presenta sin embargo cierto número de inconvenientes: así por ejemplo, es más difícil de separar, una vez terminada la transferencia, la materia textil del soporte provisional; además, una parte del producto empleado para el sobrelacado se deposita sobre el soporte del textil, modificando así su aspecto así como su tacto.



- La presente invención se refiere a nuevos so-  
portes provisionales que, empleados en la antedicha técnica de  
termoimpresión en seco, aseguran un mejor funcionamiento del  
proceso y, de un modo general, dan mejores resultados que los
5. soportes conocidos hasta hoy. Los soportes de la presente inven-  
ción se caracterizan por el hecho de que, en lugar de un sobre-  
lacado, presentan como los soportes conocidos un dibujo general-  
mente coloreado, estampado, con la ayuda de una o varias subs-  
tancias como ignífugos, antiestáticos, agentes suavizantes,
10. y, con preferencia, colorantes o agentes de blanqueo óptico,  
todos ellos sublimables o vaporizables a temperaturas que os-  
cilan entre 160 y 220°C a la presión atmosférica, pero que, al  
contrario de los soportes conocidos, llevan el dibujo estampado  
no sobre un papel ordinario o sobre papel satinado, sino sobre
15. un papel llamado sulfurizado.

- Bajo el nombre de papel sulfurizado propiamente  
dicho (llamado también pergamino vegetal), se entiende una hoja  
de celulosa que ha sido sometida a la acción del ácido sulfúrico  
concentrado, La destrucción del ácido-celulosa así formado, por
20. lavados sucesivos con agua, regenera una celulosa más o menos  
profundamente endurecida.

- En principio, la preparación del papel sulfuriza-  
do propiamente dicho se efectúa en dos tiempos: 1) a partir  
de la pasta de trapos viejos de algodón o de pasta de madera  
blanqueada, se fabrica un papel no encolado de género ~~secante~~,
25. Esta primera fase de la fabricación no se diferencia sensible-  
mente de la del papel ordinario. En una segunda fase, el se-  
cante obtenido que presenta gran porosidad, atraviesa un baño  
de ácido sulfúrico, de concentración comprendida entre 52 y  
60° B.

11 JUL. 1924



El tiempo de inmersión depende del resultado buscado, del espesor del papel, de su naturaleza y de su porosidad. La acción del ácido sulfúrico concentrado puede ser superficial o profunda, pero de ningún modo debe provocar la degradación de la celulosa. El baño de sulfurización, en general es enfriado constantemente. El paso de la hoja de papel secante a través del ácido sulfúrico da lugar a un encogimiento tanto más importante cuanto más elevado es el gramage del papel y más profunda es la acción del ácido. Las pastas con sosa se sulfurizan mejor que las pastas con bisulfito.

Se escurren las hojas de papel sulfurizado después de haber pasado a través del ácido sulfúrico, después atraviesan recipientes donde circula agua, hasta su lavado completo, para eliminar toda la acidez del papel. Generalmente se enfrían fuertemente los primeros recipientes de lavado a fin de evitar que el calentamiento producido por la dilución del ácido sulfúrico no favorezca una hidrólisis de la celulosa del papel.

Después de un lavado completo, se seca la hoja siendo sometida después, siguiendo la regla general, a un tratamiento de apresto que le conserva, una vez secada, una flexibilidad suficiente. El secado se efectúa comunmente pasando sobre dos cilindros pulimentados, calentados al vapor y contra los que se mantiene la hoja de pergamino vegetal por medio de unos fieltros de lana espesos o de otra materia insensible al calor, fieltros que absorben el vapor de agua que se desprende de la hoja y que mantienen a ésta fuertemente contra el cilindro secador para limitar en lo posible su encogimiento.

La naturaleza de los aprestos que pueden apli-

11 JUL. 1911



5. carse sobre los papeles sulfurizados es muy variable. Pueden estar formados por cloruros de alcalinos-ferrosos higroscópicos mezclados con glicerina, glucosa o dextrinas. Las hojas pueden estar cubiertas con una capa impermeable a base de nitrocelulosa. El pergamino vegetal obtenido de este modo, es, cuando está seco, una materia incolora, insoluble, muy resistente al agua y a las materias grasas.

10. Además de los papeles sulfurizados propiamente dichos, se emplean en esta invención también los que contienen de un 20 a un 25% de hemicelulosa y que se han tratado mecánicamente para que la fibra se vuelva transparente, y por último los papeles llamados Opalina que son opacos (contienen generalmente óxido de titanio ).

15. Para preparar los soportes provisionales de la presente invención, se imprimen los papeles sulfurizados del modo conocido. (ver por ejemplo las patentes francesas Nº 1 223 330, 1 585 119 y 7 101 347).

20. Si se emplea la técnica del heliograbado, uno o varios rodillos grabados depositan tinta sobre un soporte de papel sulfurizado en los lugares deseados y determinados por la naturaleza del dibujo que se ha de transferir. Este último es imprimido sobre el soporte provisional como en los procedimientos conocidos, por ejemplo, aplicando tintas anhidras, es decir, con la ayuda de barniz, emulsiones o dispersiones totalmente o casi totalmente desprovistas de agua,

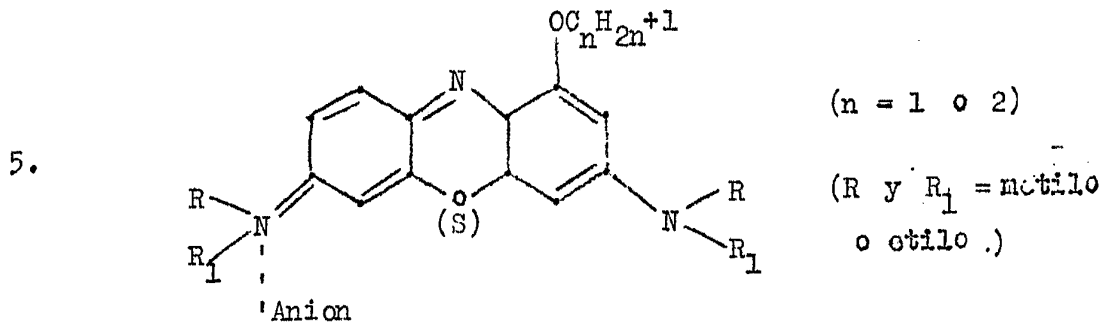
25. que contienen disueltos, o mejor, dispersando muy finamente, un colorante de dispersión que, a la presión atmosférica, pasa al estado de vapor a temperaturas superiores a 160 ó mejor, 180°C, un disolvente orgánico anhidro o casi anhidro y un aglutinante



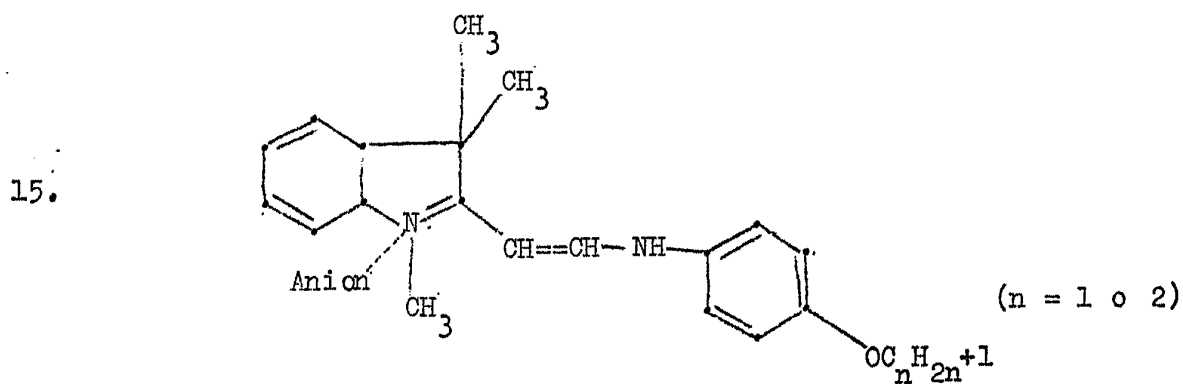
o espesante estable al calor. La única diferencia con el procedimiento conocido consiste, pues en emplear como soporte de impresión un papel sulfurizado, preferiblemente un papel sulfurizado que pese menos de 60 gramos el metro cuadrado.

5. Por colorante que pasa al estado de vapor a temperaturas superiores a 160° C, se entiende aquí, como en el procedimiento conocido, colorantes de diferentes clases, por ejemplo colorantes de dispersión y colorantes catiónicos cuyo peso molecular varíe entre 250 y 600.
10. Estas materias colorantes pueden ser, por ejemplo, de la serie azoica o antraquinónica, hasta los colorantes a la tina, derivados de la quinoftalona, las nitroarilaminas, etc. Se mencionarán especialmente las siguientes cuya particularidad consiste en tener curvas de sublimación lo suficientemente próximas para que puedan ser empleadas juntas:
15. la 1,4-dimetil- ó -diisopropil-aminoantraquinona, la 1,5-diamino-4,8-dihidroxiantraquinona bromada o clorada, la hidroxiquinoftalona, la 1-hidroxi-3-fenoxi-4-aminoantraquinona, la 1-amino-2-ciano-4-anilidoantraquinona, la 1-amino-2-ciano-4-ciclohexilaminoantraquinona, así como los colorantes cuyo comportamiento a 180-210 °C es muy parecido a los precedentes, por ejemplo, los ésteres metil, etil, propil ó butílico del ácido 1,4 diaminoantraquinona-2-carboxílico, la 1-amino-2-cloro-4-hidroxiantraquinona, etc.
- 20.
- 25.

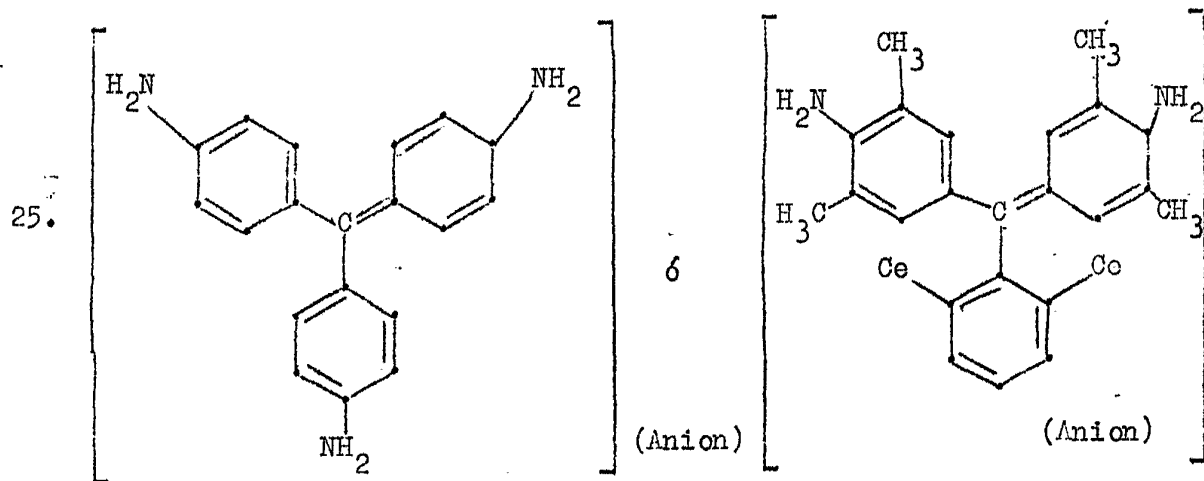
Como ejemplo de colorantes catiónicos se pueden mencionar los siguientes: el verde malaquita, el llamado violeta de Döbner, las oxazinas y tiazinas como las de fórmula



10. el amarillo de fórmula:



20. los trifenilmetanos, como los de fórmula:



11 JUL. 1974



Quando se emplean colorantes catiónicos, es en general ventajoso, especialmente en el caso de colorantes que subliman o vaporizan poco, añadir a la tinta empleada para imprimir el papel, un agente alcalinizante; éste también

5. puede colocarse en una capa inferior. Cuando es necesario añadir este agente, es preferible añadirlo en cantidades al menos estequiométricas para que, cuando se haga la transferencia, esté trabado por el agente alcalinizante, teniendo en cuenta una acidez eventual del papel.

10. Para preparar las tintas destinadas a formar la impresión o el dibujo a transferir, se emplean, como en el método corriente, disolventes orgánicos casi anhidros, como disolventes o mezclas de disolventes miscibles o no miscibles en agua cuyo punto de ebullición a la presión atmosférica es inferior a 120° C y, con preferencia, inferior a 105° C.

15. Estos disolventes deben contener menos del 10 % de agua.

Como ejemplo de estos disolventes, se mencionarán los hidrocarburos, halogenados o no, de las series alifática o aromática, como el tolueno, ciclohexano, heptano, éter de petróleo, así como los alcoholes de bajo peso molecular, como metanol, alcoholes etílico, propílico, isopropílico, los ésteres de ácidos alifáticos, como el acetato de etilo, propionato de metilo y de etilo, acetonas como la metiletilcetona, etc.

20.

Los aglutinantes (o espesantes) estables al calor, es decir que no se alteran a la temperatura a la que se realiza la transferencia, o que, caso de alterarse, el cambio no influye en el dibujo que se ha de transferir o en la posterior separación del soporte provisional de la materia sobre la que se ha realizado la termoimpresión, están dis-

25.

11 JUL.



ponibles en el comercio y se emplean mucho para imprimir directamente los materiales textiles, pero conviene escoger entre ellos los que tengan poco contenido en substancia sólida.

Deben ser capaces de secarse formando una

5. película lo menos pegadiza posible, que retenga el ó los colorantes empleados sobre el papel, pero que no se oponga al paso de los colorantes del soporte provisional a la materia textil sobre la que se intenta aplicarlos. Se emplean con preferencia aglutinantes inertes o relativamente poco o en absoluto descomponibles por el calor, que se limitan a retener las materias vaporizables utilizadas sin modificarlas. A modo de ejemplo se mencionarán los que son capaces de ser secados por ejemplo con una corriente de aire caliente, de modo que formen una película o film sobre la hoja del soporte
10. imprimido, por ejemplo, las nitrocelulosas o los maleinatos, como los maleinatos de calofán. Como aglutinantes muy adecuados, se mencionarán los ésteres y sobre todo los éteres celulósicos, como los éteres celulósicos de alcohol de bajo peso molecular: etil-, propil- y bencil-celulosa, así como sus
15. mezclas y muy especialmente, la hidroxipropil celulosa y las mezclas de éteres celulósicos conteniendo etilcelulosa, y las mezclas de éteres celulósicos que contienen hidroxipropilcelulosa, ó bien acetilcelulosa, acetobutiratos ó acetopropionatos de celulosa.
20. Dejando aparte el empleo de tintas anhidras o casi anhidras y de aglutinantes adecuados, se preparan los soportes provisionalmente de la presente invención según los métodos corrientes, como anteriormente se indicó. Así se puede imprimir un soporte parcialmente o totalmente; la
- 25.



impresión puede hacerse sobre las máquinas helio empleadas habitualmente para esta clase de trabajo o sobre las máquinas que se utilizan en las técnicas offset y en flexografía, hasta sobre máquinas de imprimir de tabla plana o rotativa.

5. Los nuevos soportes provisionales a base de sulfurizado obtenidos según la presente invención, permiten, igual que los soportes conocidos, imprimir o teñir las materias sintéticas. Esta tinción o impresión, también objeto de esta invención, consiste en poner el soporte provisional,
10. imprimido como acaba de describirse, en contacto por lo menos localmente con la materia que se ha de teñir y que es preferible llevar, después de esta puesta en contacto, a una temperatura de la misma magnitud que la temperatura a la cual los colorantes pasan al estado de vapor, para que éstos no se
15. condensen meramente en la superficie. La tinción (impresión) se reduce, pues a un paso sobre una placa o sobre una calandria calentada o sobre cualquier otro aparato que permita poner en contacto el soporte provisional y la materia a teñir, así como llevarlos a la temperatura requerida durante el
20. tiempo necesario para la transferencia y para la penetración de los colorantes en el material a teñir.

No es necesario ningún tratamiento posterior de lavado o vaporización a fin de asegurar la fijación del colorante o evitar que posteriormente se extienda.

25. Los nuevos soportes de la presente invención son aptos para la tinción de materias sintéticas, como las superpoliamidas (polímero de la épsilon-caprolactama ó del hexametilén-diamida del ácido adípico), los poliésteres, sobre todo lineales, como los politeroftalatos de etileno, el poli-

11 JUL.



- acrilnitrilo, etc. Las materias que se han de teñir pueden presentarse en formas muy variadas, por ejemplo, en forma de hojas, película, fieltro, textil al estado de borra, hebra, tapiz, tejido de punto, sin tejer, vela ó de tejidos más ó
5. menos gruesos, al estado puro o mezcla, por ejemplo, con algodón ó lana.

En los siguientes ejemplos no limitativos, las partes o porcentajes indicados, se entienden, excepto si se indica lo contrario, en peso y las temperaturas en

10. grados Celsius.

Ejemplo 1

Impresión de un diseño multicolor sobre una cara de un tejido de "Tergal" (polímero del tereftalato de etileno).

15. Para preparar tres tintas se opera del modo siguiente:
- a) tinta amarilla se dispersan 6 partes de hidroxiquinofalona con 6 partes de etilcelulosa N 7 en 88 partes de alcohol etílico.
- b) tinta roja se dispersan 6 partes de 1-amino-2-fenoxi-4-hidroxiantraquinona con 6 partes de etilcelulosa en 88 partes de alcohol etílico.
20. c) tinta azul se dispersan 6 partes de 1-amino-2-ciano-4-anilidoantraquinona con 6 partes de etilcelulosa en 88 partes de alcohol etílico.
25. Con la ayuda de estas tintas y de varios rodillos entintadores, se imprime una cara de un papel sulfurado, debe pesar 31 gramos el metro cuadrado, de modo que se obtenga un diseño multicolor, según la técnica de impresión que se emplea en heliograbado.

11 JUL.



5. Se pone en contacto la cara así imprimida de la tira de papel sulfurizado, con un tejido de polímero del tereftalato de etileno y se pasa el conjunto sobre una placa de metal calentada eléctricamente a 200°C, una segunda placa no calentada asegura el contacto regular. La duración del contacto en caliente es de 45 segundos, Así se obtiene un doble fiel sobre el tejido, del diseño previamente imprimido sobre el papel sulfurizado; las líneas del diseño quedan perfectamente nítidas.

10. En lugar de un tejido de polímero del tereftalato de etileno, también se puede emplear un tejido de poliamida (poliadipinato de hexametilen-diamina ó polímero de la épsilon-caprolactama), un tejido mixto lana/poliamida ó un  
15. tejido algodón/tereftalato de etileno o también un tejido de poliacrilonitrilo y se obtienen igualmente excelentes resultados.

Asimismo se puede operar de un modo continuo, calentando a mayor temperatura y regulando las velocidades del papel imprimido y del tejido a colorear, de modo que  
20. queden en contacto, por ejemplo, 20 segundos a 210°C.

#### Ejemplo 2

25. Se opera como en el ejemplo 1, pero empleando una tira de papel sulfurizado que peso unos 55 g. el m<sup>2</sup>. De este modo se obtienen soportes provisionales que dan igualmente impresiones de líneas nítidas, por calefacción y en contacto con un tejido de polietiléntereftalato. Hasta sin el sobrelacado, puede arrollarse el papel sulfurizado que ha sido imprimido sin que aparezcan posibles manchas de colorante en el dorso del papel, que durante la transferencia, puedan



manchar el material a imprimir.

### Ejemplo 3

5. Con una solución al 17% de etilcelulosa E7 (Dow Chemicals) en alcohol etílico conteniendo 50 g/l de metilato de sodio, se impregna, a razón de 24 g por metro cuadrado, un papel sulfurizado que posee 37 g por m<sup>2</sup>.

- Después de secar, se impregna el papel con una solución de 50 g/l de verde malaquita en alcohol etílico, solución que se espesa con la ayuda de un 7% de etilcelulosa.
10. El papel así obtenido, después de haberse secado, se pone en contacto con un tejido de ORLON 42 en una prensa calentada a 190°C durante 35 segundos. Queda una buena impresión en el tejido en verde brillante, resistente a la resublimación.

- En vez del metilato de sodio, puede emplearse una cantidad correspondiente de sosa cáustica.
- 15.

Para obtener una impresión roja, basta reemplazar el verde malaquita por el rojo violeta ASTRAZON 3R de Bayer.

- Se obtienen impresiones anaranjadas empleando la misma técnica con ASTRAZON naranja G, cuando se emplea el azul MAXILON 5G de CIBA-GEIGY, se consiguen impresiones azules resistentes sobre el ORLON 42 y sobre tejidos de fibra de poliéster, modificadas por ácidos (DACRON 64).
- 20.

### Ejemplo 4

25. Se prepara una tinta azul del modo siguiente:

Se introduce en alcohol etílico industrial (77 partes) con fuerte agitación, el colorante SEVRON BLUE ER de Du Pont (2 partes) no reducido a polvo.

Cuando el colorante está disuelto o finamente dis-



persado, se añaden 5 partes de etilcelulosa N 22, siguiendo la agitación y después 20 partes de una solución alcohólica de sosa al 10% en peso.

5. Se obtiene una tinta roja procediendo del mismo modo y reemplazando las 2 partes de SEVRON BLUE ER por la cantidad correspondiente de ASTRAZON BRILLANT ROT 4G de Bayer.

Se obtiene asimismo una tinta amarilla reemplazando el SEVRON BLUE ER por la cantidad correspondiente de MAXILON GELB 5 GL de CIBA-GEIGY.

10. Se imprimen las tintas así obtenidas sobre un papel sulfurizado que pesa 35 g el metro cuadrado, a fin de obtener un diseño multicolor siguiendo la técnica corriente en heliograbado.

15. Se aplica la cara del papel así imprimida sobre un tejido de poliacrilonitrilo y se calienta el conjunto a 200° C durante 35 segundos. La impresión obtenida es clara, presenta colores vivos y brillantes así como buena resistencia al lavado y resublimación.

20. En vez de un tejido acrílico se puede emplear un tejido de poliamida o de poliéster modificado por ácidos (DACRON 64), o un tejido de algodón mordentado, con los que se obtienen también buenos resultados.

25. Se obtienen impresiones satisfactorias cuando se emplean, en lugar de los colorantes indicados anteriormente, las cantidades correspondientes de uno de los colorantes siguientes:

- en la serie de los colorantes azules:

MAXILON BLEU	5G
SEVRON BLUE	4G



- |     |                                            |       |
|-----|--------------------------------------------|-------|
|     | SANDOCRYL BRILLANT                         | B-BLE |
|     | ASTRAZON BLAU                              | G     |
|     | ASTRAZON BLAU                              | 3GL   |
|     | ASTRAZON BLAU                              | FL    |
| 5.  | ASTRAZON BLAU                              | FRR   |
|     | - en la serie de los colorantes rojos:     |       |
|     | DIACRYL BRILLANT PINK                      | RN    |
|     | DIACRYL BRILLANT RED                       | 3G-N  |
|     | DIACRYL RED                                | MS-N  |
| 10. | ASTRAZON ROT VIOLET                        | 3R    |
|     | ASTRAZON BRILLANT ROT                      | 4G    |
|     | ASTRAZON ROT                               | 6B    |
|     | - en la serie de los colorantes amarillos: |       |
|     | MAXILON GELB                               | 5GL   |
| 15. | ASTRAZON GELB                              | 3GL   |
|     | ASTRAZON GOLD GELB                         | GL    |
|     | ASTRAZON GOLD GELB                         | RR    |

Esta lista no es en modo alguno limitativa.

= 1 =

**N O T A**

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patentes suiza núm. del 12 de Julio de 1973.



REIVINDICACIONES

- 1.- Soportes provisionales utilizables en la técnica de termopresión, particularmente en la termopresión de textiles por transferencia, caracterizados por el hecho de que adoptan una impresión, generalmente policromada, obtenida con la ayuda de una o varias sustancias, generalmente colorantes, que pasan al estado de vapor a la presión atmosférica a temperaturas superiores a 160°C, habiendo sido sostenida dicha impresión por una hoja o una tira de papel sulfurizado.
5. 10.
- 2.- Soportes provisionales según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que aportan un papel sulfurizado que pesa, antes de la impresión, menos de 60 g por m<sup>2</sup>, preferiblemente un papel sulfurizado que pese entre 20 y 50 gramos por m<sup>2</sup>.
- 15.
- 3.- Soportes provisionales según la reivindicación 1, caracterizados por el hecho de que aportan, sobre un papel sulfurizado, una impresión de colorantes vaporizables obtenida con la ayuda de tintas prácticamente anhidras.
- 20.
- 4.- Soportes según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que aportan, sobre un papel sulfurizado un dibujo coloreado que en esencia se compone de un éter celulósico y por lo menos uno de los siguientes colorantes: una mezcla de mono y dibromo-1,5-diamino-4,5-dihidroxi-antraquinona, la 1-amino-4-hidroxi-2-fenoxi-antraquinona, la 1-amino-2-ciano-4-anilino-antraquinona, la 1-amino-2-ciano-4-ciclohexilamino-antraquinona; la 1,4-diamino-2,3-dicloroantraquinona, la 3-hidroxi-quinofalona y los éteres metílico, propílico o butílico del ácido 1,4-diamino-
- 25.





antraquinona-2-carboxilico.

5.- Soportes según una por lo menos de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizados por el hecho de llevar por lo menos un colorante catiónico.

5. 6.- Soportes según una por lo menos de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizados por el hecho de llevar al menos un colorante catiónico y un agente alcalinizante.

10. 7.- Soportes según la reivindicación 6, caracterizados por el hecho de que el agente alcalinizante se halla en la capa donde se encuentra el colorante o en la capa inferior.

15. 8.- Soportes según la reivindicación 6, caracterizados por el hecho de que llevan sobre el papel sulfurado un diseño formado esencialmente por un hidróxido alcalino o alcalino-térreo, un colorante catiónico poco transferible en caliente en forma de sal y un aglutinante.

9.- Soportes provisionales utilizables en la técnica de termoimpresión.

20. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 17 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 11 JUL. 1974

p.a.

JAMENISERN

p.

Firmado: JOSE L. MORA

mpc.

