



439451

Int. Cl.: D06P, C09B

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN

RESIDENCIA: 25, Boulevard de l'Amiral Bruix,

PARIS 16ème, Francia

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO DE IMPRESION PARA LA
REALIZACION DE ARTICULOS CORROIDOS Y
RESERVADOS SOBRE FIBRAS TEXTILES NATU
RALES, ARTIFICIALES, SINTETICAS O SUS
MEZCLAS"

Prioridad: Patente francesa n.º 74 24614 del 16-7-74



1 Esta invención tiene por objeto un procedimiento de im-
presión de fibras textiles en presencia de un agente de re-
serva, así como el agente de reserva que permite la realiza-
ción del procedimiento.

5 En el campo de la impresión textil, se sabe que para
realizar artículos que presenten grandes fondos con pequeños
motivos muy finos, se recurre a procedimientos de corrosión
(todavía llamados decoloraciones) o de reserva.

El procedimiento de corrosión en general consiste en:

10 - en un primer tiempo, teñir un fondo mediante colorantes
reducibles que dan productos de reducción incoloros ya sea
en pleno baño o ya sea por fulardeo o impresión y secado y
después eventualmente fijación (por ejemplo por vaporiza-
ción o por calor seco)

15 - en un segundo tiempo, sobreimprimir una pasta blanca o co-
loreada que contenga un agente reductor (cloruro estannoso,
hidrosulfito sódico, sulfoxilato-formaldehído de sodio,
etc.); esta sobreimpresión va seguida de secado, vaporiza-
ción y lavado.

20 El procedimiento de reserva, utilizado sobre todo con
fibras celulósicas, consiste en general en:

25 - en un primer tiempo, imprimir pastas de reserva mecánica
y/o química, blancas o coloreadas, destinadas a impedir la
migración y la fijación química de los colorantes de fondo
y secar,

30 - en un segundo tiempo, sobreteñir el fondo por fulardeo
o placaje, secado, fijación (por vaporización, por ejem-
plo) y lavado, no fijándose los colorantes de fondo en los
lugares donde está impresa la reserva.

Estos procedimientos tienen los siguientes incon-



1 venientes:

- en la mayor parte de los casos requieren dos operaciones sucesivas de tinción e impresión, separadas por lo menos por un secado intermedio, o bien una fijación;
- 5 - en el caso del procedimiento de corrosión, limitan la elección de los colorantes de fondo reducibles incluso en el caso en que el fondo no es fijado sino simplemente se-
10 cado antes de la sobreimpresión de las pastas de impresión corrosivas como se describe en la patente francesa número 1.237.105 presentada el 4 de Mayo de 1954 para los poli-
ésteres y en la patente alemana 1.041.467 presentada el 7
15 de Mayo de 1955 para los poliacrilonitrilos. En particular, cuando el fondo debe presentar una tonalidad intensa, sólo un número muy reducido de colorantes puede ser conveniente en estas condiciones. Se trata de colorantes cuya cota de
corrosividad, descrita más adelante, es superior a 4;
- para el procedimiento de reserva, estar limitado a un núme-
20 ro restringido de pares fibras/colorantes y al empleo de máquinas de rodillos que permitan controlar con exactitud la cantidad de pasta de reserva depositada sobre la fibra; además, en general las formulaciones son muy complejas y específicas de una aplicación;
- presentan el riesgo de obtener aureolas más claras alrede-
25 dor de los motivos de corrosión o de reserva química, debidos a una fusión del agente químico durante la fijación (por ejemplo, vaporización).

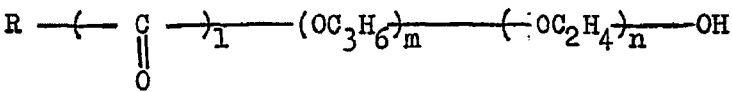
30 Se ha tratado de imprimir pastas de reserva y sobre-
imprimir el fondo, mojado sobre mojado, pero los resultados obtenidos han sido menos buenos que con un secado interme-
dio.



1
5
10
15
20
25
30

La invención tiene por objeto remediar las deficiencias del estado de la técnica antes señaladas.

La invención se refiere a un procedimiento de impresión para la realización de artículos corroídos y reservados sobre fibras textiles naturales, artificiales, sintéticas o sus mezclas, caracterizado porque, en la misma operación, se empieza por imprimir una o varias pastas de impresión denominadas pastas de reserva corrosiva, blancas o comprendiendo uno o varios colorantes no reducibles, conteniendo por lo menos un agente reductor y conteniendo igualmente un nuevo agente de reserva constituido por la mezcla de un compuesto polioxialquilenado de fórmula:



donde R es hidrógeno o un resto alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado, o arilo, arilalquilo o alquilalquilo, que contiene hasta 22 átomos de carbono, l es 0 ó 1, m y n son números enteros de los cuales por lo menos uno no es 0, m está comprendido entre 0 y 100 y n entre 0 y 140, y una sustancia sólida finamente dividida, insoluble en agua; y después se sobreimprimen mojado sobre mojado una o varias pastas de fondo constituidas por una emulsión de aceite en agua, cuya fase acuosa contiene uno o varios colorantes reducibles así como un compuesto orgánico hidrofílico.

El procedimiento de la invención permite suprimir una fase de impregnación y secado, procurando al mismo tiempo una seguridad y una flexibilidad de empleo aumentadas. Otras ventajas del nuevo procedimiento serán expuestas más adelante.

Su aplicación es general y válida para todas las fi-



1 bras textiles celulósicas, artificiales o sintéticas, así
como sus mezclas, impresas por todos los tipos de aparatos
de impresión textil: Bien entendido que para cada fibra se
5 seleccionan los colorantes, los agentes y las condiciones
de fijación adaptados a la fibra, tales como los conocidos
y empleados en la práctica.

En lo que sigue, los porcentajes se entienden en pe-
so y las cotas de corrosividad se determinan según el ensa-
yo de corrosividad descrito más adelante.

10 Las cotas de corrosividad se determinan según el mé-
todo general siguiente:

Sobre un tejido de fondo previamente efectuado con
el colorante ensayado a cuatro intensidades (2/1, 1/1, 1/3
y 1/12 de los tipos patrones internacionales) sobre la fibra
15 utilizada, se imprime con bastidor plano la pasta de corro-
sión siguiente:

15 % de sulfoxilato-formaldehído sódico

5 % de tiodietilenglicol

30 % de agua

20 50 % de una solución acuosa de 100 g/l de éter de
_____ galactomanano

100 %

25 Los tejidos impresos se secan a 80-100°C y después se
vaporiza en vapor saturado durante 20 minutos a 100-102°C.
Sin embargo, en el caso particular de las fibras de poli-
éster, se vaporizan durante 10 minutos a 130°C bajo presión.
Se enjuaga, se jabona, se enjuaga de nuevo y se seca. Las co-
tas se evalúan como sigue:

30 Fondo corroible en blanco de intensidad 2/1 5

Fondo corroible en blanco de intensidad 1/1 4



- 1 Fondo corroíble en blanco de intensidad 1/3 3
- Fondo corroíble en blanco de intensidad 1/12 2
- Fondo no corroíble incluso en tonalidad clara 1

5 En el procedimiento de la invención, se utiliza principalmente un nuevo agente de reserva caracterizado por contener:

10 10 a 90 %, preferiblemente 40 a 70 %, de una sustancia mineral sólida finamente dividida e insoluble en agua, como por ejemplo: óxido de cinc, óxido de titanio, caolín, sulfato bórico y sulfuro de cinc. El estado finamente dividido de la sustancia mineral sólida corresponde preferiblemente al estado de división pigmentario tal como es conocido por el experto en la técnica,

15 90 a 10 %, preferiblemente 60 a 30 %, de uno o varios compuestos polioxialquilenados de la fórmula ya dada más arriba.

20 En esta fórmula, R, como resto hidrocarbonado alifático, puede estar constituido, por ejemplo, por uno de los grupos metilo, etilo, propilo, isopropilo, alilo, butilo, pentilo, hexilo, octilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo, octadecenilo, oleilo o isotridecilo.

25 R, como resto arilo, arilalquilo o alquilarilo, puede estar formado, por ejemplo, por uno de los grupos fenilo, bencilo, naftilo, octilfenilo, nonilfenilo, decilfenilo o dodecilfenilo.

30 Según una modalidad de la invención, m es diferente de cero, l es 0 ó 1, n es preferiblemente inferior a 140, el peso molecular representado por $(OC_2H_4)_n$ representa de 0 a 50 % del peso molecular total. En el marco de esta modalidad, m puede estar comprendido entre 1 y 15 y R contener de 8 a



1 22 átomos de carbono o bien m puede estar comprendido entre
5 y 70 y R puede ser un átomo de hidrógeno o ser un resto
alquilo de 1 a 8 átomos de carbono.

5 Según otra modalidad de la invención, m es 0, l es
0 ó 1, R contiene de 8 a 22 átomos de carbono, n es preferi-
blemente inferior a 25 y más especialmente igual o inferior
a 8 y el peso molecular constituido por $(OC_2H_4)_n$ representa
del 10 al 75 % y preferiblemente del 30 al 70 % del peso mo-
lecular total del compuesto polioxialquilenado.

10 Cuando m y n no son cero, el compuesto polioxialqui-
lenado puede ser preparado por la acción del óxido de propi-
leno y el óxido de etileno, sucesiva o simultáneamente, so-
bre compuestos que contienen protones lábiles tales como
agua, los alcoholes, los fenoles y los ácidos orgánicos.
15 Cuando m o n es cero, sólo se utilizan el óxido de propileno
o el óxido de etileno.

En el procedimiento de la invención, las pastas de im-
presión de reserva corrosiva se caracterizan por que contie-
nen:

- 20 - 10 a 60 %, preferiblemente 30 a 50 %, del nuevo agente de
reserva descrito más arriba;
- 0,5 a 5 % de un producto espesante en medio acuoso, esta-
ble en presencia de los productos reductores y de las sales
de metales pesados, por ejemplo éter de galactomanano y
25 carboximetilalmidón;
- 2 a 20 % de uno o varios productos químicos reductores, co-
mo los utilizados corrientemente en la práctica para la
realización de corrosiones, por ejemplo cloruro estannoso,
hidrosulfito sódico, formaldehído-sulfoxilato de sodio,
30 formaldehído-sulfoxilato de cinc y ácido formamidinsulfí-



1

nico;

5

- en el caso de las reservas corrosivas coloreadas, y solamente en este caso, la cantidad necesaria de un colorante no reducible para obtener una tonalidad viva e intensa, como las corrientemente empleadas para los artículos de corrosiones coloreadas clásicas. Se entiende por no reducible, un colorante cuya cota de corrosividad sobre la fibra elegida es inferior a 2;

10

- los productos auxiliares conocidos en la práctica, como los indicados más adelante, favorables a la disolución y a la fijación correcta de los colorantes no reducibles que puede contener la pasta de reserva corrosiva;

- agua, cantidad suficiente hasta 100.

15

Las pastas de fondo sobreimpresas mojado sobre mojado se caracterizan por estar constituidas por una emulsión de aceite en agua que contiene:

20

- 40 a 80 % de un hidrocarburo o de una mezcla de hidrocarburos alifáticos líquidos. Entre estos, podemos citar el white-spirit, la nafta disolvente, las fracciones petroleras que contienen hidrocarburos de 5 a 20 átomos de carbono lineales o ramificados;

25

- 0,5 a 3 % de un emulgente no iónico como, por ejemplo, ácidos grasos oxietilados, alcoholes grasos oxietilados y alquilfenoles oxietilados;

30

- 0 a 3 % de un producto espesante en medio acuoso, como el definido más arriba;

- 3 a 10 % de un compuesto orgánico hidrofílico cuya molécula contiene por lo menos dos grupos OH, tales como glicerina, polietilenglicol o polioles alifáticos líquidos;



- 1 - la cantidad necesaria de un colorante reducible para obtener la intensidad de la tonalidad de fondo deseada. Se entiende por reducible, en el sentido de la invención, un colorante cuya cota de corrosividad sobre la fibra elegida
- 5 es superior o igual a 3;
- los productos conocidos en la práctica, como los indicados más adelante, favorables a la disolución (en el caso de los colorantes solubles) y a la fijación correcta de los colorantes reducibles contenidos en la pasta de fondo;
- 10 - agua, cantidad suficiente hasta 100.

Los colorantes reducibles o no reducibles utilizados en el procedimiento de la invención pueden pertenecer, por ejemplo, a una de las clases siguientes:

15 Colorantes plastosolubles dispersos, colorantes ácidos, colorantes directos, colorantes complejos-metalíferos, colorantes catiónicos, colorantes de cuba, colorantes reactivos, colorantes al azufre, colorantes al cromo, naftoles, sales de diazonios y mezclas estabilizadas de estos dos últimos tipos. Es fácil definir entre estos colorantes, mediante

20 el ensayo de corrosividad descrito más arriba, cuáles son los adecuados para el procedimiento de la invención como colorantes reducibles o como colorantes no reducibles.

Los productos auxiliares conocidos en la práctica y favorables a la disolución (en el caso de los colorantes solubles) y a la fijación correcta de los colorantes reducibles

25 o no reducibles pueden estar constituidos, por ejemplo, por uno o varios de los productos siguientes:

30 Etanol, etilenglicol, dietilenglicol, tiodietilenglicol, urea, tiourea, ácido acético, ácido fórmico, sulfato amónico, tartrato amónico, carbonato sódico, carbonato po-



1 tásico, bicarbonato sódico, sosa cáustica, hidrosulfito só-
dico, clorato sódico, metanitrobenzenosulfonato sódico, cro-
mato sódico o productos acelerantes de la fijación, como los
5 descritos en las patentes francesas 1.474.736, presentada
el 11 de Agosto de 1965 y 1.443.280 presentada el 10 de Ma-
yo de 1965.

 Después de haber efectuado la operación de impresión
de acuerdo con el procedimiento del invento, se realizan las
siguientes etapas de acabado:

10 El textil impreso se seca entre 50 y 150°C y después
los colorantes no reducibles contenidos en la pasta de re-
serva corrosiva y los colorantes reducibles contenidos en la
pasta de fondo son fijados simultáneamente mediante un mé-
todo de fijación conocido, apropiado a la fibra textil y a
15 la clase de colorantes utilizados, por ejemplo vaporización
en vapor saturado, sobrecalentado o bajo presión, termofija-
ción o revelado en un baño químico.

 Estas etapas van seguidas de los tratamientos cono-
cidos siguientes: enjuague abundante en agua fría, jabonado
20 en presencia de un producto detergente o depuración en medio
reductor, tratamiento en baño oxidante como los utilizados
en la práctica para la oxidación de los colorantes de cuba,
enjuagado y secado.

 No podía preverse que sería posible en una sola ope-
25 ración de impresión de acuerdo con el invento obtener por
una parte motivos cuyo contorno presenta una gran nitidez
y cuya tonalidad es pura y no manchada por restos de los co-
lorantes de fondo y, por otra parte, fondos que pueden pre-
sentar tonalidades muy intensas.

30 Además, otra ventaja inesperada de la invención, mien-



1 tras que según el estado anterior de la técnica el impresor
textil se vería reducido a una elección muy limitada de co-
lorantes para el fondo, sobretodo si este debía presentarse
en una tonalidad intensa, según la invención el impresor pue-
5 de utilizar para el fondo una gran selección de colorantes,
incluso en tonalidad intensa, a saber todos los colorantes
de índice de corrosividad igual o superior a 3 (mientras que
según la técnica anterior, era necesario un índice de corro-
sividad superior a 4).

10 Esta ventaja es considerable desde el punto de vista
práctico, porque son numerosos los impresores textiles que
dúdan en hacer uso de los procedimientos de corrosión clási-
cos debido a la elección limitada de los colorantes corroí-
bles.

15 Otro progreso apreciable y muy evidente es el de ob-
tener "decoloraciones blancas" (mutados corroídos pero no
coloreados) de un blanco puro y evitar cualquier recolora-
ción con el tiempo bajo la acción de la luz en particular,
mientras que esta recoloración es un inconveniente de los
20 procedimientos anteriores, por ejemplo sobre poliamidas.

25 Según otro aspecto ventajoso y no previsible de la
invención, el nuevo procedimiento puede ser realizado tanto
con máquinas de rodillos o de bastidores planos como, en
particular, con máquinas de bastidores rotativos o por cual-
quier otro tipo de aparato de impresión.

30 Los ejemplos dados a continuación ilustran el inven-
to sin limitarlo y muestran las amplias posibilidades de em-
pleo del nuevo procedimiento. En estos ejemplos, los porcen-
tajes se expresan en peso y ciertos colorantes, sales de
diazonio y derivados copulantes, son definidos por su núme-
ro del Color Index.



1

EJEMPLO 1

Se prepara una pasta de reserva corrosiva blanca, que comprende los elementos siguientes:

5

15 % de una solución acuosa a razón de 100 g/l de éter de galactomanano.

2 % de formaldehído-sulfoxilato sódico.

7 % de cloruro estamoso.

36 % de agua.

Este preparado se incorpora con agitación a:

10

40 % de una mezcla según la invención que contiene 600 g/kg de óxido de cinc

400 g/kg del producto de condensación de 6 moléculas de óxido de etileno con ácido oléico

15

100 %

Igualmente se prepara una pasta de reserva corrosiva coloreada como la anterior, sustituyendo 8 % de agua por 8 % de una dispersión acuosa del colorante azul disperso número 61.505, pasta al 24 %.

20

A continuación se prepara una pasta de impresión de fondo como sigue:

15 % de agua

5 % de una dispersión acuosa del colorante disperso Escarlata nº 11.110, pasta al 15 %

25

7 % de trietilenglicol

1 % del producto de condensación de 20 moles de óxido de etileno con ácido oléico

se vierte en esta fase acuosa, con agitación

30

72 % de white-spirit
100 %



1 En una máquina de impresión de bastidores planos se
imprime un tejido de acetato de celulosa. Mediante el primer
bastidor se imprime la reserva corrosiva blanca y mediante
el segundo la reserva corrosiva coloreada. La pasta de fondo
5 es sobreimpresa con un tercer bastidor mojado sobre mojado.

El tejido impreso se seca a continuación a 80-100°C
y después se vaporiza durante 20 minutos a 100-102°C en va-
por saturado. Después de la fijación, se enjuaga abundante-
mente con agua fría, se jabona durante 10 a 15 minutos a
10 60°C en presencia de 1 g/l del producto de condensación de
9 moles de óxido de etileno con nonilfenol y después se tra-
ta durante 5 minutos a 40°C en un baño que contiene 2 g/l
de agua oxigenada de 130 volúmenes y 1 g/l de ácido acético
al 80 %. Se termina enjuagando y secando. Así se obtienen
15 motivos blancos y azules sobre fondo rojo, notables por su
pureza y su nitidez.

EJEMPLO 2

Se prepara una pasta de reserva corrosiva blanca,
idéntica a la utilizada en el Ejemplo 1 y después una pasta
20 de reserva corrosiva coloreada obtenida sustituyendo 8 % de
de agua por 8 % de una dispersión acuosa del colorante disperso
Rosa nº 60.755, pasta al 10 %.

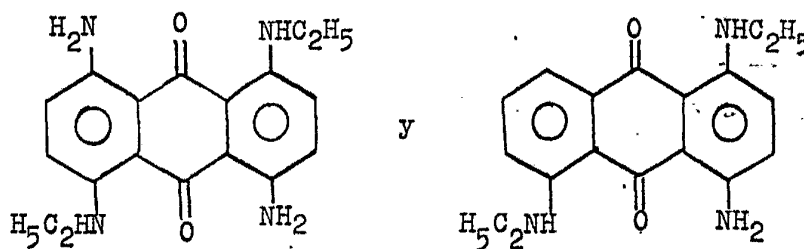
A continuación se prepara una pasta de impresión de
fondo como sigue:

25 12 % de agua

7 % de una dispersión acuosa al 15 % de la mezcla
de colorantes azules de fórmulas

30

16 JUL 1973



7 % de un polietilenglicol de peso molecular promedio 200

3 % de un acelerante de fijación como el descrito en el Ejemplo 3 de la patente francesa nº 1.474.736

10 1 % del producto de condensación de 20 moles de óxido de etileno con ácido oléico.

En esta fase acuosa se vierte, con agitación

70 % de white-spirit

100 %

15 Se imprime un tejido de triacetato de celulosa con bastidor plano; mediante el primer bastidor, se imprime la reserva corrosiva blanca y después la reserva corrosiva coloreada con un segundo bastidor; a continuación se sobre-imprime mojado sobre mojado mediante un tercer bastidor la

20 pasta de fondo anterior.

25 El tejido impreso se seca a 80-120°C y después se vaporiza en vapor saturado durante 20 minutos a 100-102°C; después de la fijación, el tejido de triacetato se enjuaga abundantemente, se jabona a ebullición durante 10. a 15 minutos en presencia de 1 g/l del producto de condensación de 9 moles de óxido de etileno con nonilfenol, después se termina como en el Ejemplo 1 y luego se enjuaga y seca. Así se obtiene una reserva corrosiva muy blanca y una reserva corrosiva coloreada de color rosa vivo e intenso, con un colorante de

30 fondo cuya corrosividad tiene una cota de 3.



1

EJEMPLO 3

Se prepara una pasta de reserva corrosiva blanca que contiene los elementos siguientes:

5

15 % de una solución acuosa a razón de 100 g/l de éter de galactomanano

2 % de formaldehído-sulfoxilato sódico

7 % de cloruro estannoso

36 % de agua

Este preparado se incorpora con agitación a:

10

40 % de una mezcla de la invención que contiene

450 g/kg de óxido de titanio

550 g/kg de un condensado de óxido de propileno de peso molecular promedio 950

100 %

15

Igualmente se prepara una pasta de reserva corrosiva como la pasta anterior, pero sustituyendo 8 % de agua por 8 % de una dispersión acuosa del colorante azul verdoso disperso nº 62.500, pasta al 15 %.

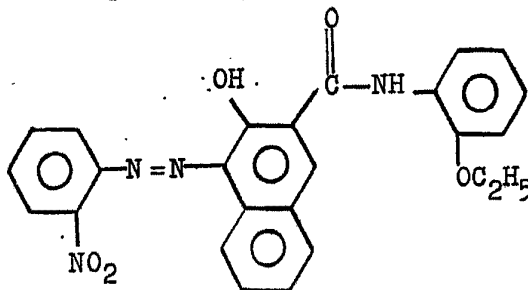
20

A continuación se prepara una pasta de impresión de fondo como sigue:

12 % de agua

7 % de una dispersión acuosa al 10 % del colorante disperso rojo de fórmula

25



30



1

7 % de glicerina

3. % de un acelerante de fijación como el descrito
en el Ejemplo 3 de la patente francesa 1.474.736

5

1 % del producto de condensación de 20 moles de óxi-
do de etileno con ácido oléico

Sobre esta fase acuosa se vierte con agitación

70 % de white-spirit

100 %

10

Se imprime un tricot de poliéster texturado con una
máquina de impresión de plantilla rotatoria: mediante la pri-
mera plantilla, se imprime la pasta de reserva corrosiva
blanca, con la segunda plantilla la pasta de reserva corro-
siva coloreada y después se sobreimprime mojado sobre mojado
la pasta de fondo con una tercera plantilla.

15

El tricot de poliéster impreso se seca a 80-120°C y
después se vaporiza en vapor sobrecalentado durante 7 minu-
tos a 170°C. Después de la fijación, se enjuaga abundante-
mente el tricot impreso y después se depura en un baño que
contiene 1 g/l de sosa cáustica de 36°Bé, 2 g/l de hidrosul-
fido sódico, 1 g/l del producto de condensación de 9 moles
de óxido de etileno con nonilfenol, durante 10 minutos a
80-90°C; a continuación se trata en un baño oxidante que
contiene 3 g/l de agua oxigenada de 130 volúmenes y 1 g/l de
ácido acético al 80 % y se termina enjuagando y secando.

20

25

Así se obtiene una reserva corrosiva blanca de una
gran pureza sobre un fondo naranja difícilmente corroible por
los procedimientos clásicos que utilizan el cloruro estannoso
como agente reductor. Las reservas corrosivas blancas y co-
loreadas obtenidas se caracterizan por su gran nitidez y la
ausencia de aureolas.

30



1

EJEMPLO 4

Se preparan pastas de reserva corrosiva blanca y coloreadas idénticas a las del Ejemplo 3 pero en las que la mezcla de la invención contiene:

5

500 g/kg de óxido de cinc

500 g/kg de un producto de condensación de óxido de propileno y óxido de etileno con butanol de peso molecular promedio 1700 y conteniendo 50 % de óxido de etileno.

10

La pasta de fondo y el método de operación son idénticos a los del Ejemplo 3.

La reserva blanca es de una gran pureza y produce un efecto de doble cara excelente. Los contornos son muy netos.

15

EJEMPLO 5

Se prepara una pasta de reserva corrosiva coloreada que contiene los elementos siguientes:

1 % del colorante básico naranja nº 46.005

3 % de tiodietilenglicol

20

1 % de ácido acético al 80 %

29 % de agua

1 % de formaldehido-sulfoxilato sódico

7 % de cloruro estannoso

15 % de una solución acuosa que contiene 100 g/l de éter de galactomanano

25

3 % de un acelerante de la fijación como el descrito en el Ejemplo 4 de la patente francesa 1.443.280.

Esta fase acuosa se incorpora con agitación a:

40 % de una mezcla según la invención que contiene

30

500 g/kg de caolín

500 g/kg de un producto de condensación de óxi-



1

do de propileno y óxido de etileno con
agua, de peso molecular promedio 2750
y conteniendo 10 % de polioxietileno

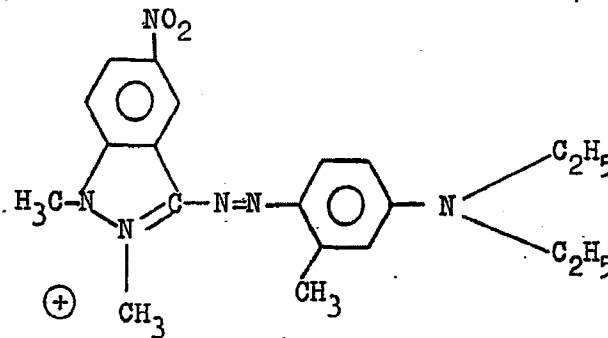
5

100 %

A continuación se prepara una pasta de impresión de
fondo como sigue:

0,5 % del colorante básico azul

10



15

3 % de tiodietilenglicol

0,5 % de ácido acético al 80 %

13 % de agua

6 % de glicerina

5 % de una solución que contiene 100 g/l de éter
de galactomanano

20

3 % de un acelerante de fijación como el descrito
en el Ejemplo 4 de la patente francesa número
1.443.280

25

1 % de producto de condensación de 20 moles de
óxido de etileno con ácido oléico

En esta fase acuosa se vierte, con agitación,

68 % de white-spirit

100 %

30

Se imprime un tricot de malla acrílica en una máquina
de plantillas rotatorias; mediante la primera plantilla, se



1 imprime la pasta de reserva corrosiva coloreada y después se sobreimprime mojado sobre mojado la pasta de fondo mediante una segunda plantilla.

5 El tricot acrílico impreso se seca a 80-110°C y después se vaporiza durante 20 minutos a 104-105°C en vapor ligeramente sobrecalentado. A continuación se trata enjuagando abundantemente con agua fría, se jabona durante 10 minutos a 90°C en presencia de 1 g/l del producto de condensación de 9 moles de óxido de etileno con nonilfenol y luego se trata
10 en un baño oxidante como el descrito en el Ejemplo 1 y se termina enjuagando y secando.

Se obtiene una reserva corrosiva anaranjada viva e intensa sobre fondo azul, caracterizada por su gran nitidez. Por otra parte, el colorante de fondo que no se ha utilizado
15 en la práctica con los procedimientos clásicos de corrosión con cloruro estannoso debido a su escasa corrosividad, da aquí excelentes resultados.

EJEMPLO 6

20 Se prepara una pasta de reserva corrosiva que contiene los elementos siguientes:

35 % de agua

10 % de formaldehído-sulfoxilato sódico

15 % de una solución acuosa que contiene 100 g/l de éter de galactomanano

25 Esta fase acuosa se incorpora con agitación a:

40 % de una mezcla de la invención que contiene

600 g/kg de óxido de titanio

400 g/kg de un producto de condensación de óxido

de propileno y óxido de etileno con agua,

30



JUL. 1975

1 de peso molecular 950 y conteniendo
10 % de polioxietileno.

100 %

5 Se prepara una pasta de reserva corrosiva coloreada
sustituyendo el 35 % de agua por la solución siguiente:

4 % del colorante ácido amarillo nº 56.205

3 % de tiodietilenglicol

3 % de urea

10 23 % de agua

2 % de sulfato amónico

135 %

15 A continuación se prepara una pasta de impresión de
fondo como sigue:

2 % del colorante ácido violeta nº 42.650

3 % de tiodietilenglicol

3 % de urea

16 % de agua

20 5 % de glicerina

5 % de una solución acuosa que contiene 100 g/l de
éter de galactomanano

1 % del producto de condensación de 9 moles de óxi-
do de etileno como nonilfenol.

25 En esta fase acuosa se vierte , con agitación,

65 % de white-spirit

100 %

30 Se imprime un tricot de poliamida texturada, con el
bastidor plano; mediante el primer bastidor, se imprime la
reserva corrosiva blanca, con el segundo bastidor la reserva



1 corrosiva coloreada y después se sobreimprime mojado sobre mojado la pasta de fondo con un tercer bastidor.

5 El tricot de poliamida impreso se seca a 80-120°C y después se vaporiza durante 30 minutos a 100-102°C en vapor saturado. Después de la fijación, se termina como en el Ejemplo 5.

10 Se obtiene una reserva corrosiva blanca correcta y una reserva corrosiva coloreada amarilla muy viva sobre un fondo violeta, inaccesibles por los métodos clásicos de corrosión, siendo entonces la cota de corrosividad del colorante de fondo igual a 3.

EJEMPLO 7

15 Se prepara una pasta de reserva corrosiva coloreada como en el Ejemplo 5, sustituyendo el colorante ácido amarillo nº 56.205 por el rojo ácido nº 45.100 al 1 %.

A continuación se prepara una pasta de impresión de fondo de la siguiente composición:

- 20 3 % del colorante de cromo negro nº 15.711
3 % de tiodietilenglicol.
5 % de tiourea
16 % de agua
5 % de un polietilenglicol de peso molecular promedio 200
25 2 % de sulfato amónico
1 % del producto de condensación de 20 moles de óxido de etileno con ácido oléico.

En esta fase acuosa se vierte con agitación

65 % de white-spirit

30 100 %



1 Se imprime un tafetán de poliamida con un bastidor plano; mediante el primer bastidor, se imprime la reserva corrosiva coloreada y se sobreimprime la pasta de fondo mojado sobre mojado con un segundo bastidor.

5 El tejido se seca a 80-120°C y después se vaporiza durante 30 minutos en un vapor ligeramente sobrecalentado a 104-105°C. Se termina como en el Ejemplo 5. Así se obtiene una reserva corrosiva rosa sobre un fondo negro muy intenso especialmente sólido a las pruebas húmedas y a la luz. La
10 corrosión coloreada de este fondo negro es irrealizable por otros métodos porque su cota de corrosividad es entonces 3.

EJEMPLO 8

Se prepara la pasta de impresión de reserva corrosiva coloreada conteniendo los elementos siguientes:

15 15 % de una solución acuosa que contiene 130 g/l de carboximetilalmidón.

15 % de una dispersión acuosa del colorante de cuba amarillo nº 67.300, pasta al 23 %

8 % de formaldehído-sulfoxilato sódico

20 7 % de carbonato potásico

15 % de agua

Esta fase acuosa se introduce con agitación en

40 % de una mezcla según la invención que contiene 500 g/kg de óxido de cinc

25 500 g/kg de un producto de condensación de óxido de propileno y óxido de etileno con agua, de peso molecular promedio 2200 y conteniendo 40 % de polioxietileno

100 %

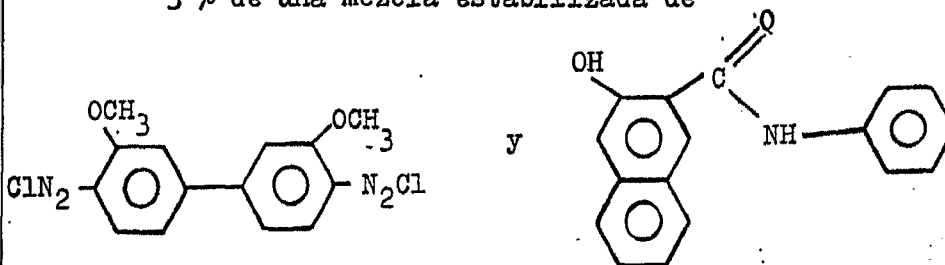
30



1 A continuación se prepara la pasta de impresión de fondo siguiente:

3 % de una mezcla estabilizada de

5



10

para obtener por copulación el derivado tetrazoico,

7 % de etilenglicol

1,5 % de sosa de 36°Bé

19,5 % de agua

7 % de glicerina

15

4 % de una solución que contiene 130 g/l de carboximetilalmidón

2 % de cromato sódico neutro en solución 1/2 (es decir una parte ponderal del producto anhidro por dos partes de agua)

20

1 % del producto de condensación de 20 moles de óxido de etileno con ácido oléico

En esta fase acuosa se vierte con agitación

55 % de white-spirit

100 %

25

Se imprime un tejido de algodón mercerizado en una máquina de rodillos. Mediante el primer rodillo, que se ha tomado la precaución de grabar profundamente (18 a 22/100^a de mm), se imprime la pasta de reserva corrosiva coloreada; con un "rodillo de agua" se aplasta la primera impresión y después mediante un rodillo "mil puntas" se sobreimprime mojado sobre mojado la pasta de impresión de fondo.

30

El tejido de algodón impreso se seca a 80-100°C y



1 después se vaporiza durante 7 minutos a 100-102°C en vapor saturado totalmente exento de aire. Después de la fijación, el tejido impreso se enjuaga con agua fría, se trata en un
5 baño oxidante que contiene 3 g/l de agua oxigenada de 130 volúmenes y 1 g/l de ácido acético al 80 %, a 40°C durante 5 minutos y después se jabona en presencia de 1 g/l del producto de condensación de 9 moles de óxido de etileno y nonil-
10 fenol y 1 g/l de carbonato sódico, durante 10 minutos a ebullición; se termina con enjuagado y secado. Se obtiene una reserva corrosiva coloreada amarilla sobre un fondo azul marino. La cualidad principal de estas decoloraciones es una excelente resistencia a las pruebas húmedas. El colorante azoico de fondo no es suficientemente corroible por los procedimientos clásicos para obtener corrosiones coloreadas de
15 esta calidad.

EJEMPLO 9

Se prepara una pasta de reserva corrosiva blanca que contiene los elementos siguientes:

20 15 % de una solución que contiene 130 g/l de carboximetilalmidón

5 % de formaldehido-sulfoxilato sódico

40 % de agua

Esta fase acuosa se incorpora con agitación a

25 40 % de una mezcla de la invención que contiene

500 g/kg de sulfato bórico

500 g/kg de un producto de condensación de óxido

de propileno y óxido de etileno con

agua, de peso molecular promedio 5000

que contiene 20 % de polioxietileno

30

100 %



1975

1 Igualmente se prepara una pasta de reserva corrosiva
(coloreada) como la pasta blanca en la que se sustituye el
19 % de agua por:

5 10 % de una dispersión acuosa del colorante de cuba
 verde nº 59.825, pasta al 16 %

 9 % de carbonato potásico.

 A continuación se prepara una pasta de impresión de
fondo que contiene:

10 5 % de la sal de diazonio nº 37.010

 9 % de agua

 7 % de glicerina.

 1 % del producto de condensación de 20 moles de
óxido de etileno con ácido oleico.

 En esta fase acuosa se vierte con agitación

15 78 % de white-spirit

 100 %

 Se...fulardea un tejido de algodón en un baño provisto
de:

20 10 g/l del derivado copulante nº 37.505

 10 g/l de sosa de 36°Bé

 12 g/l de etanol

 con un grado de exprimido del 80 % y se seca.

25 El tejido así tratado se imprime en bastidor plano;
mediante el primer bastidor se imprime la pasta de reserva
corrosiva blanca y después la pasta de reserva corrosiva co-
loreada con el segundo bastidor y se sobreimprime mojado so-
bre mojado la pasta de fondo con un tercer bastidor.

30 El tejido impreso se seca a 80-100°C y después se va-
poriza durante 7 minutos a 100-102°C en vapor saturado exen-
to de aire. Después de la fijación, se termina como en el



1 Ejemplo 7. Las reservas corrosivas blancas y coloreadas se caracterizan por su pureza y su gran nitidez.

EJEMPLO 10

5 Se prepara una pasta de reserva corrosiva coloreada que contiene los elementos siguientes:

10 % de una solución acuosa que contiene 130 g/l de carboximetilalmidón

15 % de una dispersión acuosa del colorante de cuba amarillo nº 59.105, pasta al 20 %

10 10 % de formaldehído-sulfoxilato sódico

7 % de carbonato potásico

18 % de agua.

Esta fase acuosa se incorpora con agitación a:

15 50 % de una mezcla según la invención que contiene

600 g/kg de óxido de cinc

400 g/kg de un producto de condensación de óxido de propileno y óxido de etileno con agua, de peso molecular promedio 900 y conteniendo 10 % de polioxietileno

20

100 %

A continuación se prepara una pasta de impresión de fondo que contiene:

25 2,5 % del colorante reactivo azul nº 61.200

10 % de urea

2 % de carbonato sódico

12,5 % de agua

7 % de un polioxietileno de peso molecular promedio 6000

30

1 % del producto de condensación de 20 moles de



1

Óxido de etileno y ácido oléico

En esta fase acuosa se vierte con agitación

65 % de white-spirit

100 %

5

Se imprime un tejido mercerizado de algodón en una máquina de plantillas rotatorias. Mediante la primera plantilla se imprime la pasta de reserva corrosiva coloreada y después se sobreimprime mojado sobre mojado la pasta de fondo con una segunda plantilla.

10

Después de la impresión, el tejido se seca a 80-120°C y después se vaporiza durante 7 minutos a 100-102°C en vapor saturado exento de aire. Después de la fijación, se enjuaga en frío y después en caliente y se termina como en el Ejemplo 7. Se obtiene una reserva corrosiva coloreada amarillo oro sobre fondo azul real difícilmente accesible por los métodos clásicos, teniendo entonces el colorante de fondo una cota de corrosividad de 3.

15

EJEMPLO 11

20

Se prepara la pasta de reserva corrosiva coloreada que contiene los siguientes elementos:

15 % de una solución que contiene 100 g/l de éter de galactomanano

20 % de una dispersión acuosa del colorante de cuba rosa nº 73.360, pasta al 17 %

25

7 % de cloruro estannoso

3 % de formaldehido-sulfoxilato sódico

15 % de agua

Esta fase acuosa se incorpora con agitación a

30

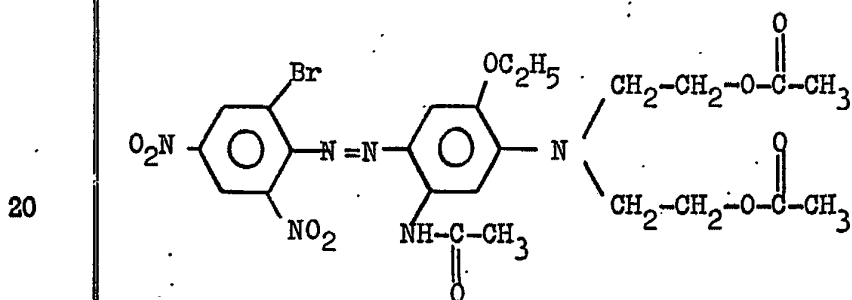


1 40 % de una mezcla de la invención que contiene
500 g/kg de óxido de cinc
500 g/kg de un producto de condensación de óxido
de propileno y óxido de etileno con agua
5 de peso molecular promedio 2000 y con-
teniendo 10 % de polioxietileno.

100 %

A continuación se prepara una pasta de impresión de
fondo como sigue:

10 2 % del colorante directo azul nº 34.140
3 % de tiodietilenglicol
3 % de urea
14 % de agua
15 8 % de una dispersión acuosa al 15 % del colorante
disperso azul



25 3 % de un acelerante de fijación como el descrito en
el Ejemplo 3 de la patente francesa nº 1.474.736
7 % de glicerina
5 % de una solución acuosa que contiene 100 g/l de
éter de galactomanano
1 % del producto de condensación de 20 moles de óxi-
do de etileno y ácido oléico.

30 En esta fase acuosa se vierte con agitación

54 % de white-spirit

100 %



1 Se imprime un tejido de poliéster algodón 66/33 en
una máquina de plantillas rotatorias; mediante la primera
plantilla se imprime la pasta de reserva corrosiva coloreada
y después se sobreimprime mojado sobre mojado la pasta
5 de fondo mediante una segunda plantilla.

El tejido impreso se seca a 80-120°C y después se
vaporiza en vapor sobrecalentado durante 10 minutos a 160°C.
Después de la fijación, el tejido impreso se enjuaga, se
jabona durante 10 minutos a 50-60°C en presencia de 1 g/l
10 del producto de condensación de 9 moles de óxido de etileno
y nonilfenol y después se termina como en el Ejemplo 1.

Así se obtiene sobre una mezcla de fibra de poliéster
y algodón la corrosión en rosa de un fondo marino muy
intenso cuya corrosividad por los métodos clásicos tiene una
15 cota de 3-4.

EJEMPLO 12

Se prepara una pasta de reserva corrosiva blanca que
contiene los elementos siguientes:

20 15 % de una solución acuosa que contiene 100 g/l de
éter de galactomanano

3 % de formaldehído-sulfoxilato de cinc

7 % de cloruro estamoso

35 % de agua

25 Esta fase acuosa se incorpora con agitación a:

40 % de una mezcla según la invención que contiene

500 g/kg de óxido de cinc

500 g/kg de un producto de condensación de óxido
de propileno y óxido de etileno con agua

30 de peso molecular promedio 2500 y con-
teniendo 20 % de polioxietileno

100 %



1 Se prepara una pasta de reserva corrosiva coloreada como la pasta blanca anterior pero en la que el 35 % de agua se sustituye por:

- 5 1 % del colorante ácido rosa nº 45.100
3 % de tiodietilenglicol
3 % de urea
26 % de agua
2 % de una solución al 25 % de sulfato amónico cristalizado
-
- 10 35 %

A continuación se prepara una pasta de impresión de fondo como sigue:

- 15 2 % del colorante ácido verde nº 42.100
3 % de tiodietilenglicol
3 % de urea
11 % de agua
5 % de glicerina
5 % de una solución acuosa que contiene 100 g/l de éter de galactomanano
- 20 1 % del producto de condensación de 20 moles de óxido de etileno y ácido oléico.

En esta fase acuosa se vierte con agitación

70 % de white-spirit

25 100 %

Se imprime una sarga de lana con bastidor plano; mediante un primer bastidor, se imprime el color de reserva corrosivo blanco, después la pasta de reserva corrosiva coloreada con un segundo bastidor y se sobreimprime mojado sobre mojado la pasta de fondo con un tercer bastidor.

30



1 El tejido impreso se seca a 80-100°C y después se
vaporiza durante 30 minutos a 100-102°C en vapor saturado.
Después de la fijación, se enjuaga abundantemente con agua
fría , se jabona durante 10 a 15 minutos a 40-50°C en pre-
5 sencia de 1 g/l del producto de condensación de 9 moles de
óxido de etileno y nonilfenol y se termina como en el Ejem-
plo 1. Así se obtiene una reserva corrosiva coloreada, de
color rosa vivo sobre fondo verde, de una gran pureza con
contornos muy netos. La decoloración blanca es de buena ca-
10 lidad incluso después de la exposición a la luz, lo que no
ocurre en los procedimientos clásicos que conducen con el
tiempo a una recoloración progresiva más o menos pronunciada
de la corrosión.

EJEMPLO 13

15 Se prepara una pasta de reserva corrosiva blanca que
contiene los elementos siguientes:

15 % de una solución acuosa que contiene 100 g/l de
éter de galactomanano

10 % de formaldehído sulfoxilato sódico

20 35 % de agua

Esta fase acuosa se incorpora a

40 % de una mezcla de la invención que contiene

600 g/kg de óxido de titanio

400 g/kg de un condensado de óxido de propileno

25 de peso molecular promedio 1750

100 %

A continuación se prepara una pasta de impresión de
fondo como sigue:

30



- 1 2 % del colorante ácido negro nº 27.070
 3 % de tiodietilenglicol
 3 % de urea
 16 % de agua
- 5 5 % de una solución acuosa que contiene 100 g/l de
 éter de galactomanano
 5 % de trietilenglicol
 1 % del producto de condensación de 20 moles de óxi-
 do de etileno y ácido oléico.
- 10 En esta fase acuosa se vierte con agitación
 65 % de white-spirit
 100 %

15 Se imprime con el bastidor plano un tejido de seda.
Mediante un primer bastidor, se imprime la pasta de reserva
corrosiva blanca y después se sobreimprime mojado sobre moja-
do la pasta de fondo con un segundo bastidor.

20 Después de la impresión, el tejido se seca a 80-100°C
y después se vaporiza durante 20 minutos a 100-102°C en va-
por saturado. Se termina como en el Ejemplo 11. Este método
permite obtener reservas corrosivas perfectamente blancas
con un fondo marino o negro muy intenso, evitando cualquier
recoloración con el tiempo bajo la acción de la luz en parti-
cular.

25 EJEMPLO 14

 Se prepara una pasta de reserva corrosiva blanca como
en el Ejemplo 13, pero la mezcla de la invención contiene:
 500 g/kg de óxido de cinc
 500 g/kg del producto de condensación de cuatro molé-
30 culas de óxido de propileno y 8 moléculas de



1

óxido de etileno con una mezcla de alcoho-
les alifáticos lineales saturados que con-
tienen de 12 a 18 átomos de carbono.

5

La pasta de fondo y el modo de operación son idénticos.

La reserva blanca obtenida es de la misma calidad que en el ejemplo anterior; incluso sobre un tejido de seda gruesa, la buena penetración conduce a un efecto de doble cara excelente sin alterar la nitidez de los motivos.

10

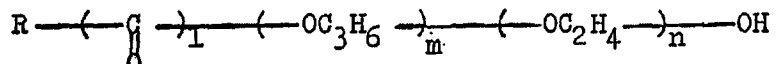
En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

15

1. Un procedimiento de impresión para la realización de artículos corroídos y reservados sobre fibras textiles naturales, artificiales, sintéticas o sus mezclas, caracterizado porque, en la misma operación, se comienza por imprimir una o varias pastas de impresión denominadas pastas de reserva corrosiva, blancas o conteniendo uno o varios colorantes no reducibles, que contienen por lo menos un agente reductor y contienen igualmente un nuevo agente de reserva constituido por la mezcla de un compuesto polioxi-
alquilenado de fórmula:

20



25

donde R es hidrógeno o un resto alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado, o arilo, arilalquilo alquilarilo conteniendo hasta 20 átomos de carbono, l es 0 ó 1, m y n son números enteros de los cuales uno por lo menos no es cero, m está comprendido entre 0 y 100 y n entre 0 y 140, y una sustancia sólida finamente dividida, insoluble en agua y después se sobreimprime mojado sobre mojado una o varias pastas de fon-

30



1 do, constituidas por una emulsi3n de aceite en agua cuya
fase acuosa contiene uno o varios colorantes reducibles, as3
como un compuesto org3nico hidr3filo.

5 2. Un procedimiento seg3n la Reivindicaci3n 1, caracte-
rizado porque, en el compuesto polioxialquilenado del
nuevo agente de reserva, m es diferente de cero, l es 0 3 1,
n es inferior a 140, el peso molecular constituido por
(OC₂H₄)_n representa de 0 a 50 % del peso molecular total.

10 3. Un procedimiento seg3n la Reivindicaci3n 2, ca-
racterizado porque m est3 comprendido entre 1 y 15 y R con-
tiene de 8 a 22 3tomos de carbono.

15 4. Un procedimiento seg3n la Reivindicaci3n 2, ca-
racterizado porque m est3 comprendido entre 5 y 70 y R es un
3tomo de hidr3geno o un resto alquilo que contiene de 1 a 8
3tomos de carbono.

20 5. Un procedimiento seg3n la Reivindicaci3n 1, ca-
racterizado porque m es igual a cero, l es 0 3 1, n es de
preferencia inferior a 25 y m3s especialmente igual o infe-
rior a 8, R contiene de 8 a 22 3tomos de carbono y el peso
molecular constituido por (OC₂H₄)_n representa de 10 a 75 %
y preferiblemente de 30 a 70 % del peso molecular total.

25 6. Un procedimiento seg3n cualquiera de las Reivin-
dicaciones 1 a 5, caracterizado porque la sustancia s3lida
finamente dividida e insoluble en agua, contenida en el nue-
vo agente de reserva, es 3xido de titanio, 3xido de cinc,
caol3n, sulfato b3rico o sulfuro de cinc.

30 7. Un procedimiento seg3n las Reivindicaciones 1 a 6,
caracterizado porque la pasta o las pastas de reserva corro-
siva contienen de 10 a 60 % de agente de reserva y de 2 a 20 %
del agente reductor.



1

8. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la emulsión de aceite en agua que forma la pasta o las pastas de fondo comprende como fase oleosa un hidrocarburo o una mezcla de hidrocarburos alifáticos líquidos.

5

9. Un procedimiento según la Reivindicación 8, caracterizado porque la emulsión de aceite en agua contiene de 40 a 80 % del hidrocarburo o hidrocarburos alifáticos líquidos, y de 3 a 10 % del compuesto orgánico hidrófilo.

10

10. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita por: UN PROCEDIMIENTO DE IMPRESION PARA LA REALIZACION DE ARTICULOS CORROIDOS Y RESERVADOS SOBRE FIBRAS TEXTILES NATURALES, ARTIFICIALES, SINTETICAS O SUS MEZCLAS.

15

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de treinta y cinco páginas mecanografiadas.

Madrid, 15 de Julio de 1.975

BERNARDO UNGRIA

P.P.

20

25

30