



ESPAÑA

(CASE S.25)

PATENTE DE INVENCION

ES

(11)

(21)

(22)

449279

FECHA DE PRESENTACION

④⑩ PRIORIDADES:		
③① NUMERO	③② FECHA	③③ PAIS
8377/75	27-6-75	SUIZA
④⑦ FECHA DE PUBLICIDAD	⑤① CLASIFICACION INTERNACIONAL	⑥② PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	E09B / D06P	
⑥④ TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UNA COMPOSICION ORGANICA APLICABLE POR PULVERIZACION PARA TERMOIMPRESION EN SECO"		
⑦① SOLICITANTE (S)		
SUBLISTATIC HOLDING SA		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Spielhof, 3 8750 - GLARIS - SUIZA		
⑦② INVENTOR (ES)		
Robert DECOMBE		
⑦③ TITULAR (ES)		
SUBLISTATIC HOLDING SA		
⑦④ REPRESENTANTE		
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.		

POOR  
QUALITY

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Los procedimientos de termoimpresión en seco conocidos permiten teñir y, sobre todo, imprimir materiales sintéticos, principalmente los textiles de poliéster lineales, poliamidas y hasta los de poliacrilnitrilos. En cambio, estos procedimientos no permiten teñir o imprimir materiales que no posean afinidad hacia los colorantes sublimables, como ciertas fibras naturales o regeneradas, por ejemplo lana o algodón. Por esta razón, la patente francesa
5. 1. 591 909, a fin de suprimir el citado inconveniente y realizar un procedimiento de coloración de materiales textiles que comporten, total o parcialmente, fibras sin afinidad hacia los colorantes sublimables, procede en primer lugar (es decir, antes de la operación de termoimpresión) a
10. 15. impregnar fibras que no tengan afinidad con la ayuda de uno de los polímeros en los que sean solubles los colorantes sublimables (poliamidas, poliuretanos, resinas acrílicas y vinílicas, poliésteres, etc.). Todas estas resinas aplicadas así tienen el inconveniente de modificar las propiedades de las fibras que impregnan, principalmente su
20. 20. tacto. Es asimismo el caso de las resinas epoxídicas y del procedimiento descrito en la solicitud de patente alemana 2 045 465.

- Por otra parte, se ha probado sin éxito transferir los colorantes sublimables al algodón aprestado con un policondensado de resinas termoendurecidas que le confieren propiedades hidrófugas no inarrugabilidad y/o resistencia a la intemperie que incluye los tratamientos por vía húmeda, pero las impresiones obtenidas fueron siempre muy
- 25.

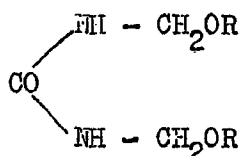
pálidas y poco resistentes. Se ha intentado subsanar estos inconvenientes impregnando las fibras, antes de su impresión, con un precondensado endurecible, efectuándose el endurecimiento durante la transferencia de los colorantes. Siempre se modifica mucho el tacto de los tejidos, probablemente porque la resina que se forma impregna todo el tejido.

- Esta invención permite eliminar estos inconvenientes de una manera tan sencilla como inesperada. Consiste en una preparación orgánica que se puede aplicar por pulverización, atomización (spray) o nebulización, que contiene por lo menos un polímero que presenta afinidad hacia los colorantes vaporizables o sublimables hasta los 240°C, pudiendo estar mezclado eventualmente con un precondensado de resina termoendurecible, así como una mezcla de disolventes en la cual el menos volátil de éstos también es el que disuelve menos el polímero en relación con el o los disolvente(s) más volátiles. Entre todas las resinas que se pueden utilizar, particularmente las resinas termoplásticas, se señalan los poliestirenos y ciertos copolímeros del cloruro, acetato y maleato de vinilo. Conviene emplearlos mezclados con un apresto que mejora su tacto, como, por ejemplo, un apresto textil a base de silicona. Asimismo puede tratarse de acrilatos, poliamidas, polimetacrilatos, poliésteres, polisiloxanos o bien epóxidos como el diglicidiléster, cianurato o isocianurato de triglicidilo, así como productos de reacción entre compuestos epoxídicos y la tiourea, derivados de la tiourea o los rodanuros, vervigracia, el producto de la reacción del cianurato o isocianurato de triglicidilo con la tiourea, así como la mezcla de varias de estas resi-

nas.

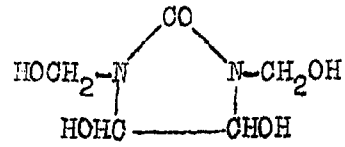
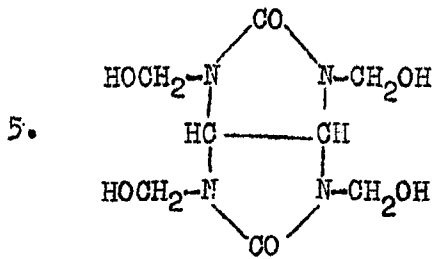
- Asímismo se conocen bien los precondensados de resinas termoendurecibles. Se trata de precondensados utilizados en la industria textil hasta hoy día, por ejemplo, para impregnar las fibras celulósicas a las que se desea conferir un apresto denominado "wash and wear" o un apresto inarrugable por medio de la formación (endurecimiento) de la resina sobre la fibra, o asímismo ciertos aprestos de silico-  
5. nas. En general estos precondensados son derivados metilólicos de amidas que pueden reaccionar con la fibra, particularmente derivados N-metilólicos de compuestos nitrogenados cíclicos, preferentemente eterificados. Se mencionan como ejemplo, las resinas N-metilólicas como las metilolmelaminas, metilol-  
10. ureas y sus derivados, total o parcialmente eterificados, como por ejemplo las tetra- o hexametoximetil-melamina, o también la dimetilolpropilenurea, dimetiloldihidroxi-etilenurea parcialmente metilada, dimetoximetil-melamina, dimetilolmetil-  
15. -triazona, dimetilolmetil- ó etil-carbamato y 4-metoxi-5-dimetilolpropilenurea, así como los metiloles de amida como  
20. los de la amida acrílica, amida del ácido itacónico, del ácido malónico o, por ejemplo, la N-hidroximetilacetiltioacetamida o los siguientes compuestos:

25.

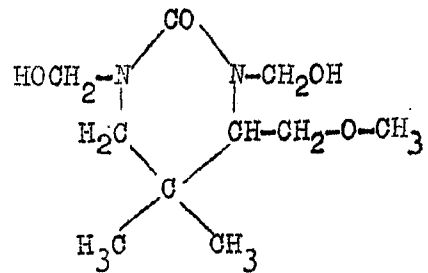
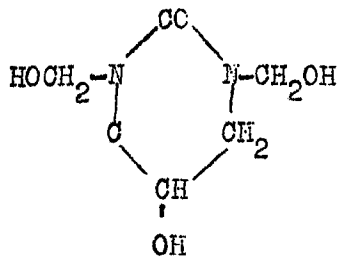


Siendo R hidrógeno o bien un grupo metilo o etilo,

---



10.



15.

En el comercio se encuentran generalmente estos precondensados en forma de polvos, soluciones o dispersiones y también emulsiones.

20.

La aplicación de los polímeros que presentan afinidad hacia los colorantes, se realiza en un medio orgánico constituido por una mezcla de disolventes volátiles de los cuales el menos volátil es también el que disuelve menos el polímero en relación con el o los disolvente(s) más volátiles.

25.

Entre estas mezclas se encuentran, por ejemplo, las de disolventes orgánicos cuyo punto de ebullición es inferior a 250°C y particularmente a 150°C, como mezclas de acetona/acetato de etilo o de butilo, o mezclas de metiletiloetona y tricloroetileno, o bien xileno o metiletiloetona con acetato de isopropilo y hasta mezclas ternarias: acetona o

metiletiloetona/acetato de isopropilo/tri- o tetracloro-etileno.

- El Peticionario ha observado que la impresión obtenida era más intensa cuando un disolvente, como el acetato de isopropilo, estaba presente en la mezcla de pulverización. Es posible que dicho disolvente no sea muy buen disolvente del polímero y provoque la formación de geles. Entonces se puede suponer que la mezcla buen disolvente-disolvente que provoca la formación de un gel, durante el secado de la mezcla pulverizada sobre la fibra, pasa a ser incompatible con el polímero que estaba hasta entonces disuelto, como consecuencia de la evaporación del buen disolvente y ocasiona una precipitación regular de aquél sobre la fibra. Se puede considerar el empleo de otros disolventes y citamos, como ejemplo, el acetato de butilo y de etilenglicol, tolueno, etilonglicol y xileno en combinación con metiletiloetona.
- 5.
- 10.
- 15.

- Este medio orgánico puede diluirse con un tercer disolvente en el momento de su empleo, humectando muy bien la fibra, como puede ser el tricloroetileno o percloroetileno.
- 20.

También puede resultar interesante la adición de un agente de blanqueo óptico a la mezcla.

- La preparación objeto de esta invención, puede contener del 3 al 10% de un polímero que presenta afinidad hacia los colorantes sublimables o vaporizables y un 8 a 45% de un apresto textil que mejora el tacto, eventualmente el 1 al 10% de precondensado termoendurecible, más del 5% de disolvente menos buen disolvente del polímero, más del
- 25.

- 10% de disolventes buenos disolventes del polímero y menos del 85% de diluyente. Es evidente que basta con mezclar soluciones, dispersiones o emulsiones compatibles entre sí, para añadir los precondensados a los polímeros. Una mezcla muy conveniente está formada por un 5 a 10% de poliestireno, 10 a 20% de una resina urea-formol o melamina-formol y 8 a 10% de un polisiloxano.

- Estas mezclas polímero-precondensado pueden contener también un catalizador que favorece la condensación de la resina termoendurecible. Estos catalizadores son bien conocidos por el especialista. Hay catalizadores ácidos y catalizadores básicos. Se menciona como ejemplo el cloruro de aluminio, zinc o magnesio hexahidratado, nitrato de aluminio o zinc, fluoborato de zinc o sodio, y también los clorhidratos de amonio como clorhidrato de diaminopropanol; pueden tamponarse con un ácido orgánico, como por ejemplo el ácido láctico. Asimismo puede tratarse de productos orgánicos como ciertas sales o ésteres de ácidos policarboxílicos verbigracia ácido cítrico, oxálico o tartárico.

- Las mezclas de esta invención se aplican sobre los textiles según los métodos conocidos de atomización (llamado también spray), pulverización o nebulización. Con este fin se pueden emplear toberas formadoras de nieblas o pulverizadores (atomizadores) cuyos surtidores son de dimensiones variables, de conformidad con la cantidad que se debe obtener y que se regula preferentemente de tal modo que se apliquen 0,5 a 5 g de producto seco por m<sup>2</sup> de tejido. Después de aplicar la mezcla, se seca el tejido al aire con una corriente de aire caliente, por irradiación o por

cualquier otro medio adecuado.

- Puede ser preferible evitar la condensación total de los precondensados presentes oventualmente sobre la fibra durante esta operación de secado, es suficiente, por ejemplo, calentar a temperaturas alrededor de 70 a 110°C.
5. Pero, si se desea, puede endurecerse previamente la resina termoendurecible. Se efectúa este endurecimiento de los precondensados por simple calentamiento y se puede hacer también simultáneamente con el secado o en una operación separada. Pueden aplicarse sobre el textil catalizadores que favorezcan la polimerización de estos precondensados, antes de la transferencia (en composiciones que contengan el precondensado endurecible y los productos que posean afinidad hacia los colorantes que se han de transferir o bien en una composición especial), pudiendo asimismo ser transferidos sobre el textil al mismo tiempo que los colorantes.
- 10.
- 15.

- Se efectúa la transferencia de los colorantes a partir de un soporte provisional y se realiza de la forma acostumbrada, a menos de 240°C durante 15 a 100 segundos, a unos aparatos (prensas, calandrias) destinados a esta operación. Se obtiene una tinción o impresión resistente una vez terminada la transferencia.
- 20.

- Gracias a las preparaciones de esta invención, se obtienen impresiones resistentes particularmente al agua y al roce, sobre fibras naturales o regeneradas, en especial fibras celulósicas como algodón y fibrana y también sobre lana, lino, yute, ramio, etc. Se obtienen resultados muy interesantes con mezclas de fibras naturales y sintéticas, como mezcla de algodón-poliésteres, algodón-poliamida o
- 25.

mezclas de lana-poliacrilnitrilo.

En los ejemplos no limitativos que siguen las partes y porcentajes indicados se sobrentienden en peso y las temperaturas en grados Celsius, excepto si se señala lo contrario.

5.

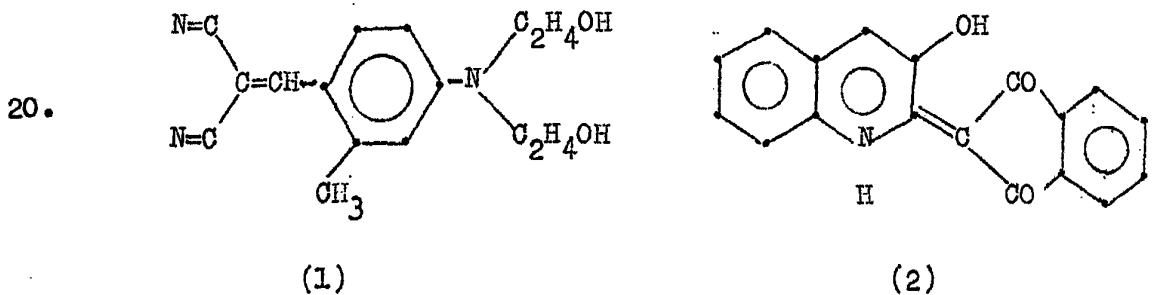
EJEMPLO Nº 1

Preparación de papel-transferencia

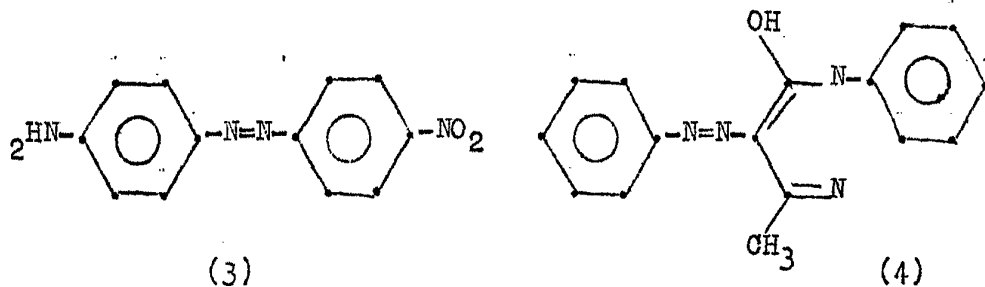
Se imprime una tira de papel por fotograbado con la ayuda de tintes preparadas con una parte del colorante para diez partes de etilcelulosa (ETHOCEL E 7) y 85 partes de una mezcla formada por el 50% de etanol y el 50% de metiletiloctona. Seguidamente se ajusta su viscosidad, antes de la impresión, mediante la adición de alcohol isopropílico.

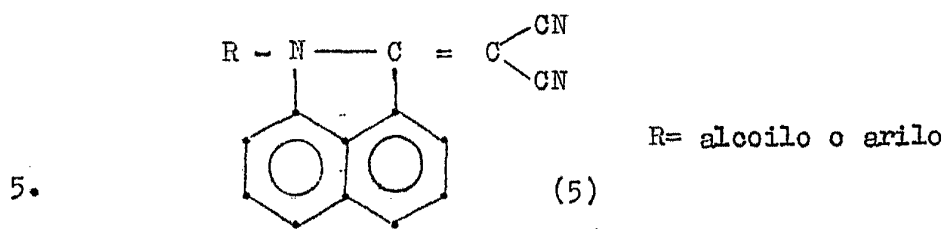
10.

Los colorantes utilizados son los colorantes amarillos de fórmulas

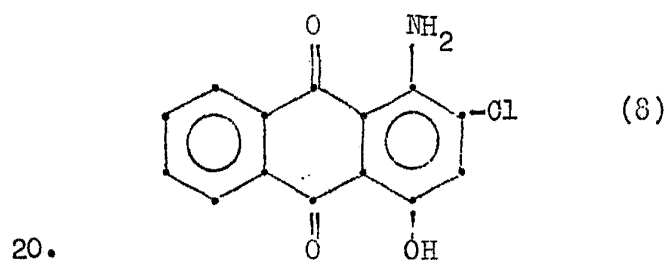
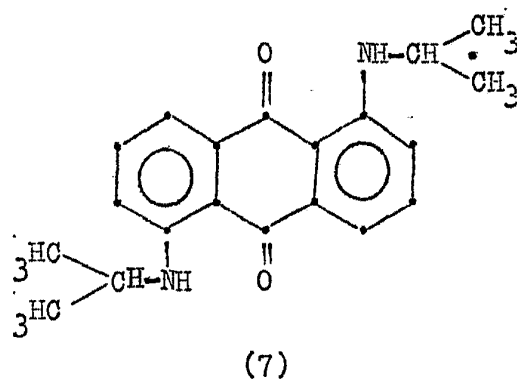
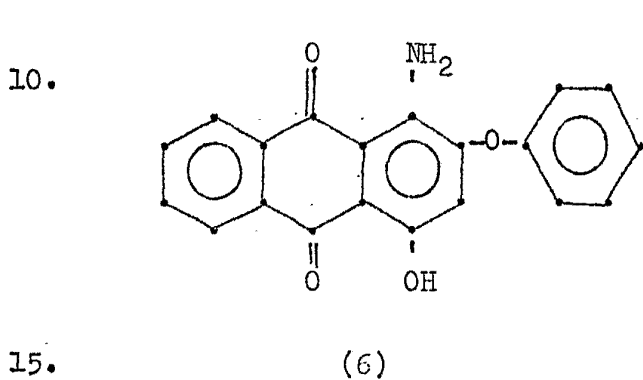


25.

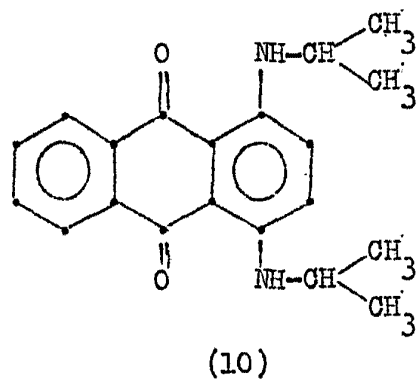
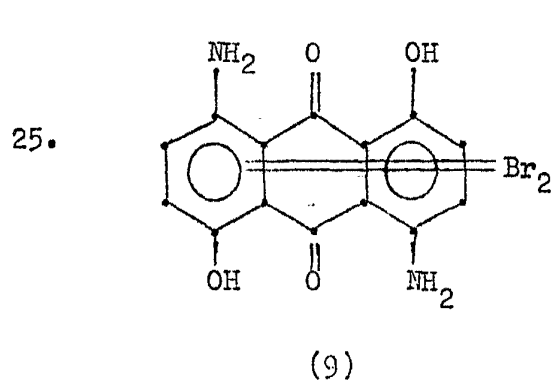




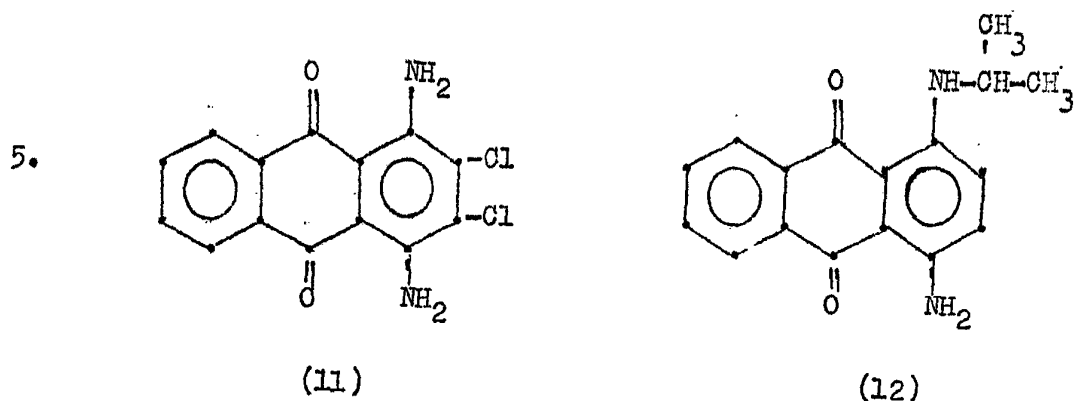
los colorantes rojos de fórmulas



los colorantes azules de fórmulas



y los colorantes violetas de fórmulas



10. Se mezclan:

8 partes de un copolímero del cloruro, acetato y maleato de vinilo,

60 partes de metiletilcetona y

20 partes de acetato de isopropilo;

Después se añaden

15.

12 partes de un apresto termoendurecible de siliconas.

Finalmente se diluye con 400 partes de tricloroetileno y se trata por atomización un tejido de algodón con la mezcla

obtenida de manera que se deposita 1 cm<sup>3</sup> de la mezcla anterior sobre 100 cm<sup>2</sup> de tejido, es decir, alrededor de 1,4 g

20.

de producto seco por m<sup>2</sup>, y se seca con una corriente de aire.

Se coloca el tejido, una vez seco, en contacto con un papel de transferencia sobre una calandria calentada a 195°C (tiempo de contacto 30 segundos). Se obtiene una impresión limpia, viva y resistente al lavado y al roce.

25.

También se obtienen buenos resultados añadiendo 5 partes de UVITEX EFT (agente de blanqueo óptico resistente a temperaturas de unos 200°C) a la mezcla anterior, antes de diluirla con tricloroetileno.

EJEMPLO Nº 2

Se mezclan:

6 partes de poliestireno

60 partes de xileno y

20 partes de acetato de isopropilo

5. Se añaden después 12 partes de un apresto endurecible de siliconas. Finalmente se diluye con 400 partes de tricloroetileno.

Se trata un tejido de algodón (blanqueado y mercerizado) por atomización con la mezcla obtenida, de manera que se depositen 1,2 g de producto seco por m<sup>2</sup> de tejido. Se seca a 180°C. Después de secar, se pone el tejido en contacto con un papel-transferencia sobre una calandria calentada a 205°C (tiempo de contacto en caliente 30 segundos). Se imprime el papel-transferencia con colorantes penetrantes (colorantes (4), (8) y (10) descritos en el ejemplo 1). Se obtiene por colorantes "penetrantes" a los colorantes sublimables que atraviesan más de cuatro espesores de tejido, cuando tiene lugar una transferencia a 204°C, durante 120 segundos, sobre una tela de poliéster que pesa

15. 60 g/m<sup>2</sup> y que contiene alrededor de 45 hilos por cm en cada sentido, o bien sobre un satén-hilo de poliamida 6,6 fijo y blanqueado que pesa 50 g/m<sup>2</sup> y que contiene por cm aproximadamente 77 hilos en un sentido y 56 en otro.

20. Se obtiene una impresión limpia, viva y resistente al lavado y al roce.

EJEMPLO Nº 3

Se mezclan

35 partes de metiletilcetona

- 13 partes de acetato de isopropilo  
6 partes de acetato de etilenglicol  
6 partes de un terpolímero a base de cloruro de vinilo,  
acetato de vinilo y ácido maleico. (RHODOPAS AxCM<sub>3</sub>  
de RHONE-POULENC),
5. 40 partes de una solución al 50% en el percloroetileno de  
un apresto de siliconas (Apresto Textil TD de  
RHONE-POULENC).
- 0,05 partes de un blanqueador óptico, y se diluye con
10. 300 partes de percloroetileno.
- Se trata un tejido de algodón mediante pulveriza-  
ción con esta mezcla, lo que permite obtener en el mismo im-  
presiones limpias, vivas y resistentes al lavado y al roce,  
por medio de una transferencia de colorantes de dispersión.
15. También se obtienen buenos resultados mezclando
- 32 partes de metiletilcetona  
11 partes de acetato de isopropilo  
5 partes de acetato de etilenglicol  
6 partes de un terpolímero, a base de cloruro de vinilo,  
acetato de vinilo y ácidos maleicos (RHODOPAS AxCM<sub>3</sub>  
de RHONE-POULENC),
20. 5 partes de una resina epoxídica y  
35 partes de una solución al 50% en el percloroetileno de  
un apresto de siliconas (Apresto Textil TD de  
RHONE-POULENC),
25. 0,05 partes de un blanqueador óptico, y se diluye con  
305 partes de percloroetileno.

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 8377/75 del 27 de Junio de 1975.

5.

1. Procedimiento de preparación de una composición orgánica aplicable por pulverización para termoimpresión en seco, caracterizado por el hecho de que se combina un polímero que presenta afinidad hacia los colorantes sublimable o bien vaporizables por debajo de los 240°C en dos disolventes orgánicos por lo menos, de los cuales el menos volátil es también el que disuelve menos el polímero en relación con el o los disolventes más volátiles, diluyendo, eventualmente la composición obtenida con un disolvente orgánico volátil, e incorporando, opcionalmente un apresto que mejora el tacto en una fase cualquiera del procedimiento.

10.

15.

2. Procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en su realización participa asimismo en la combinación un precondensado de resina termoendurecible, en proporción preferente del 1 al 20%.

20.

3. Procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada por el hecho de que el polímero que presenta afinidad hacia los colorantes es un copolímero vinílico, de preferencia un terpolímero de cloruro de vinilo, acetato de vinilo y ácido maleico.

25.

4. Procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el polímero

que tiene afinidad hacia los colorantes es un poliestireno.

5. Procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la composición de disolventes está formada por un disolvente aromático y un éster alifático.

6. Procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la composición de disolventes está así mismo constituida por xileno y acetato de isopropilo.

10. 7. Procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la composición de disolventes está también constituida por una cetona alifática y un carboxilato de alcohol cuando menos.

15. 8. Procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en su realización participa también eventualmente en la combinación un blanqueador óptico.

20. 9. Procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en su realización participa del 3 al 10% de un polímero que presenta afinidad hacia los colorantes sublimables.

25. 10. Procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en su realización participa en la combinación un 5% por lo menos de disolventes menos buenos disolventes del polímero, y al menos un 10% de disolventes buenos disolventes del polímero.

11. Procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se establece un 85% como máximo de diluyente.

5. 12. Procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que los disolventes orgánicos volátiles se seleccionan con punto de ebullición inferior a los 250°C y de preferencia inferior a 150°C.

13. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que en su realización participa entre 8 y 45% del apresto que mejora el tacto, preferentemente constituido por un apresto textil de siliconas.

10. 14. Procedimiento de preparación de una composición orgánica aplicable por pulverización para termopresión en seco.

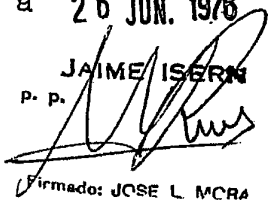
15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 16 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 26 JUN. 1978

p. a.

JAIME ISERN

P. P.



(Firmado: JOSE L. MORA)