



ES 455 142 A1
FECHA DE PRESENTACION
9.11.76

453142/64.290

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO P 25 51 410.7	32 FECHA 15.11.75	33 PAIS Rep.Fed.A1.
---	----------------------	------------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL D06P 5/13	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	---	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE ESTAMPACIONES POR TRANSFERENCIA SOBRE FIBRAS DE CELULOSA"

71 SOLICITANTE (ES)
HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
6230 Frankfurt/Main 80, República Federal Alemana

72 INVENTOR (ES)
Dr. Friedrich Reinhardt y Dr. Helmut Schmidt

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ

Al estampar materiales a base de fibras sintéticas, sobre todo a base de poliéster, ha ido ganando constantemente importancia la denominada estampación por transferencia y ha encontrado amplio acceso en la práctica de la industria de estampación. En este procedimiento, tal como es sabido, se aplica un colorante en dispersión sublimable sobre un material de vehículo preferiblemente papel, y el material teñido de este modo es puesto en contacto, bajo acción del calor, con el substrato que ha de ser teñido.

La transmisión de este atractivo método a la estampación de materiales fibrosos celulósicos fracasaba hasta ahora, por el hecho de que los colorantes usuales para celulosa no son fácilmente sublimables. Por otro lado, los colorantes en dispersión empleados en procedimientos de estampación por transferencia no tiñen de modo sólido y con suficiente intensidad de color a los materiales celulósicos.

Se ha encontrado ahora que también se puede estampar según el procedimiento de estampación por transferencia a fibras celulósicas eventualmente regeneradas y a sus mezclas con fibras de poliéster, si se somete al substrato a preparación con un agente espesante y con un aducto de poli(óxido de alcoholeno).

Una forma de realización especial del procedimiento

según el invento consiste en que se somete al substrato a preparación sólo con un producto de polimerización que contiene grupos carboxi en calidad de agente espesante, es decir que en este caso puede suprimirse el aducto de poli(óxido de alcoholeno).

A partir de la DT-AS 18 11 796 es sabido someter a preparación a fibras celulósicas o a sus mezclas con fibras sintéticas con aductos de poli(óxido de alcoholeno) y hacerlas de este modo susceptibles de ser teñidas con colorantes que no contienen ningún grupo solubilizante en agua. Si una celulosa tratada de este modo es utilizada como substrato para la estampación por transferencia, se obtienen no obstante sólo insatisfactorios rendimientos de tinción y un aspecto desigual de la estampación.

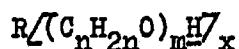
Sorprendentemente, se obtienen no obstante elevados rendimientos de tinción y estampaciones de contornos nítidos, si tales aductos de poli(óxido de alcoholeno) se combinan con agentes espesantes. En este caso, de modo preferible, se utilizan por una parte en peso de aducto de poli(óxido de alcoholeno) 2 a 10 partes en peso de agente espesante.

De modo preferible, el tratamiento según el invento del substrato se realiza antes de la estampación por transferencia. No obstante, también es posi-

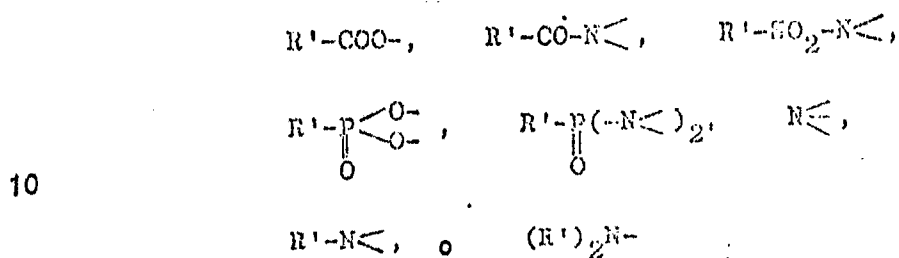
ble tratar posteriormente el sustrato, después de la
estampación por transferencia, con un baño de trata-
miento de impregnación, que contenga el agente según
el invento, y someter a continuación al material fi-
broso a un tratamiento térmico en vapor saturado, vapor
5 caliente o aire caliente.

Como agente espesante pueden servir espesan-
tes convencionales usuales para pastas de estampación,
tales como sales de metales alcalinos de los ácidos
algínicos o harinas de pepita de algarrobo eterifica-
das. Se prefieren los productos de polimerización que
10 contienen grupos carboxi, especialmente polímeros que
contienen unidades de ácidos monocarboxílicos o dicar-
boxílicos etilénicamente insaturados una vez, de bajo
peso molecular. Tales ácidos son, por ejemplo, ácido
15 acrílico y sus homólogos ácido metacrílico y ácido cró-
tónico, ácido maleico y ácido fumárico y sus homólo-
gos, tales como ácido citracónico y ácido itacónico.
Entran en consideración también copolímeros de los
20 ácidos mencionados con otros monómeros, tales como eti-
leno, propileno o ésteres alcohólicos inferiores o ami-
das de ácido acrílico.

De los aductos de poli(óxido de alcohileno)
se prefieren los que tienen la fórmula general



5 en que R significa un átomo de hidrógeno, un radical alcoholo o alquenoilo con hasta 20 átomos de carbono, un radical fenilo que puede estar sustituido con radicales alcoholo de hasta 10 átomos de carbono, o un grupo de la fórmula



15 en la que R' tiene los significados mencionados para R, n significa un número de 2 a 3, m significa un número de 1 a 40 y x es 1 hasta 3, con la condición de que m.x sea un número de 4 a 40, preferiblemente de 10 a 20. Se prefieren especialmente polietilenglicoles con un peso molecular medio de 400 a 1.000.

20 El tratamiento, especialmente el tratamiento previo del substrato, puede efectuarse por rocío, impregnación o impregnación por una sola cara. Los baños de tratamiento de impregnación contienen en este caso por cada litro convenientemente 10 a 500 g
 25 de preparados acuosos al 2 hasta 10% del agente espe-

sante así como 50 a 200 g de aducto de poli(óxido de alcoholeno).

5 Los baños de tratamiento pueden contener adicionalmente por cada litro 10 a 100 g de un compuesto orgánico incoloro con varios grupos susceptibles de reaccionar con la celulosa y 5 a 50 g de un álcali o de un compuesto que suministre un álcali. Como los mencionados compuestos orgánicos susceptibles de reaccionar, entran en consideración agentes de re-

10 ticulación conocidos, que contienen varios grupos acrílicos, vinilsulfónicos, β -hidroxiethylsulfónicos esterificados o átomos de cloro reactivos unidos con heterociclos, tales como divinilsulfona, metilendisacrilamida o tris-acriloil-hexahidro-1,3,5-triazina.

15 Además, a las formulaciones para el baño de tratamiento de preparación se les pueden añadir por cada litro 1 a 100 g de productos, que se forman por vía de polimerización, policondensación o poliadición, y que se emplean por ejemplo como aglutinantes en la

20 estampación con pigmentos.

Como monómeros entran en consideración para estos productos los siguientes compuestos: ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos α , β -olefinicamente insaturados, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico,

25 ácido α -cloroacrílico, ácido crotónico, ácido maleico

y su anhídrido, ácido fumárico, ácido itacónico, así como sus sales y derivados tales como amidas de los ácidos acrílico y metacrílico, nitrilos de los ácidos acrílico y metacrílico, ésteres de los ácidos acrílico y metacrílico, especialmente los ésteres con alcoholes alifáticos o cicloalifáticos monovalentes saturados, además monoésteres de los mencionados ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados con alcoholes saturados divalentes, tales como metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxi-propilo, metacrilato de 4-hidroxi-butilo, acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxi-propilo, acrilato de 4-hidroxi-butilo así como los correspondientes diésteres.

Otros monómeros son: compuestos monovinílicos aromáticos tales como estireno, α -metilestireno, viniltolueno, para-cloroestireno y ácido estireno-sulfónico, ésteres de alcoholes insaturados, tales como acetato de vinilo y propionato de vinilo, viniléteres, vinilcetonas, compuestos halogenados insaturados tales como cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno y cloropreno, N-vinilpirrolidona y N-vinilimidazol, alcoholendiamidas y diésteres alcoholénicos de ácido acrílico y ácido metacrílico, dialiléteres de alcoholen-glicoles C_2-C_6 y ésteres dialílicos de ácidos (alcoholen C_2-C_6)-dicarboxílicos y ácidos ftálicos así como

monómeros que contienen grupos halohidrina, además hidrocarburos olefínicamente insaturados, tales como etileno, propileno, butadieno, isopreno y dimetilbutadieno. Otros monómeros apropiados son las metilolacrilamidas y metacrilamidas así como sus bases de Mannich y metiloléteres, además ácidos sulfónicos insaturados tales como ácidos vinil-alil- y metilil-sulfónicos, ésteres básicos de los ácidos acrílico y metacrílico, tales como por ejemplo éster dimetilamino-
5 etílico de ácido metacrílico así como sus productos de cuaternización, y además compuestos dialilamónicos y vinilpiridina.

Al baño de tratamiento antes descrito se le pueden añadir además por cada litro 1 a 100 g de productos intermedios formadores de resina sintéticas o
15 que en general se reticulan en un medio ácido, tales como productos de reacción por adición de formaldehído con aminotriazinas, hidroxidiaminotriazinas, dihidroxiaminotriazinas, triazonas, guanaminas, urea, tio-
20 ureas, etilenureas, diciandiamida o metilolmelaminas o metilolureas parcial o totalmente eterificadas con alcoholes C_1-C_5 , o derivados metilolados parcial o totalmente eterificados con alcoholes C_1-C_5 de propil-
25 -imidazolidona-(2). Además se cuentan entre ellos com-

puestos epoxídicos, tales como por ejemplo el éster 3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetílico del ácido 3,4-epoxi-6-metilciclohexano-carboxílico.

5 Como catalizadores de reticulación pueden añadirse además sales de bases débiles y ácidos minerales, por ejemplo sales amónicas o sales de aminas orgánicas, y además ésteres de ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos o ácidos sulfónicos, tales como por ejemplo oxalato de dimetilo o para-toluenosulfonato de metilo.

10

Los materiales de vehículo para la estampación por transferencia pueden ser estampados o impregnados por una sola cara de modo usual. Si para ello se utilizan pastas de estampación usuales pueden servir como agentes espesantes los espesantes arriba mencionados. No obstante la estampación puede efectuarse también con tintas de estampación que contengan disolventes para tintas de estampación.

15

La estampación por transferencia propiamente dicha se lleva a cabo de modo en sí conocido en condiciones, en las cuales el colorante se pueda sublimar desde el vehículo al substrato. En tal caso puede ser conveniente trabajar bajo presión reducida. La estampación por transferencia se efectúa generalmente a temperaturas de aproximadamente 150 a 220°C, por ejemplo en

20

25

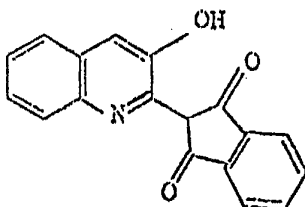
una prensa de planchado a 200°C en el transcurso de 10 a 90 segundos, o en calandras calentadas a temperaturas de aproximadamente 190 a 210°C en el transcurso de aproximadamente 10 a 80 segundos.

5

Ejemplo 1.

Un papel kraft a la sosa liso por un lado con un peso por metro cuadrado de 70 g/m² es impreso sobre el lado liso con una tinta de impresión con la siguiente composición:
60 g del colorante en forma de polvo de la fórmula

15



C.I. 47 020

en ajuste de formulación usual en el comercio son dispersados en 100 g de agua tibia. La dispersión es incorporada con agitación en 600 g de una masa espesante a base de partes iguales de una solución acuosa al 4% de un alginato de sodio de alta viscosidad y una solución acuosa al 10% de

25

un éter metílico de harina de pepita de algarrobo.
La mezcla es completada con agua o con masa espesante hasta 1.000 g.

5 El papel impreso y secado es llevado sobre una prensa de planchado durante 60 segundos a 200°C a íntimo contacto con un tejido de telar de algodón, que previamente había sido impregnado en un fular con un baño de tratamiento con la siguiente composición (absorción del baño : 80 a 90%), y a continuación ha-
10 bía sido secado:

100 g/l de una solución acuosa al 5% de alginato de sodio

100 g/l de un polietilenglicol de peso molecular 1.000.

15 Sobre el tejido de telar de algodón resulta una estampación amarilla rojiza de intensidad media con buenas solidez.

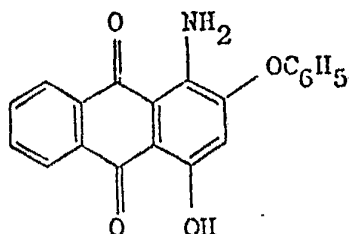
Ejemplo 2.

20

Un papel para impresión flexográfica exento de madera, blanqueado, de color blanco, es impreso con una tinta de impresión con la siguiente composición:

25

100 g del colorante de la fórmula



C.I. 60 756

5 en ajuste de formulación líquida usual en el comercio
son incorporados en .

600 g de una mezcla espesante a base de partes igua-
les de la solución acuosa al 2,5% de una celulosa hi-
droxiethylada (35% de contenido de óxido de etileno) y
10 de la solución acuosa al 50% de la sal amónica de un
copolímero de acetato de vinilo y ácido protónico (pro-
porción molar 94:6; peso molecular 190.000). La mezcla
es completada con agua o con espesante hasta 1000 g.

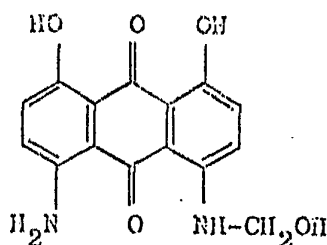
15 El papel impreso y secado es mantenido en
contacto íntimo en una calandra especial susceptible
de ser calentada, durante 60 segundos a 210°C con un
tejido de lana de celulosa regenerada el cual había
sido impregnado previamente con la solución acuosa de
un poliacrilato de amonio de peso molecular 800.000 y
20 seguidamente había sido secado.

Sobre el tejido de lana de celulosa regene-
rada resulta una estampación de color rosa con buenas
solideces frente al uso.

25

Ejemplo 3.

Un papel apropiado para la impresión por transferencia es impregnado por una sola cara con ayuda de un rodillo de 1000 puntos con una tinta de estampación de la siguiente composición:
200 g del colorante de la fórmula



en ajuste de formulación líquida usual en el comercio son incorporados con agitación en 800 g de la solución acuosa de un copolímero a base de etileno y anhídrido de ácido maleico (proporción molar 1:1; peso molecular 3.000.000).

El papel impregnado por una sola cara y secado es llevado en una calandra especial susceptible de ser calentada durante 80 segundos a 190°C a íntimo contacto con un tejido de punto de fibras de celulosa regenerada con elevada resistencia a la humedad. Este tejido de pun

to había sido tratado previamente por impregnación (absorción de baño 90%) con el siguiente baño de tratamiento y por subsiguiente secado.

Baño de impregnación:

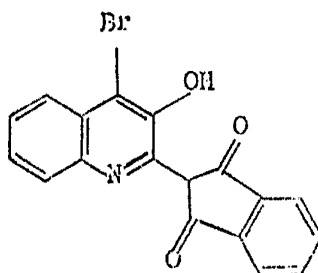
- 5 2 partes de solución acuosa al 2% de un poli(acrilato de amonio) de peso molecular 3.000.000;
- 2 partes de solución acuosa al 2% de un copolímero de etileno y anhídrido de ácido maleico (proporción molar 1:1, viscosidad de una solución acuosa al 2% a 25°C 85 P, viscosímetro Bloomfield);
- 10 1 parte de para-toluensulfonamida oxietilada aproximadamente 20 veces.

 En la transferencia resultó una tinción de azul uniforme e intensa con satisfactorias solidez.

15

Ejemplo 4.

- Un papel para impresión por huecograbado es impreso con una tinta de impresión por huecograbado que contiene disolvente para tintas de impresión, la cual contiene 10% del colorante libre de agentes de ajuste de la fórmula
- 20



C.I. 47 023

5

La impresión sobre papel seca es mantenida en una prensa de planchado durante 30 segundos a 200°C en íntimo contacto con un tejido de telar de algodón, que había experimentado un tratamiento previo por aplicación por rociado (absorción del baño 40 a 50%) de un baño acuoso de tratamiento con la siguiente composición y por subsiguiente secado:

10

100 g/l de una solución acuosa al 4% de alginato de sodio;

15

100 g/l de tris-acriloil-hexahidro-1,3,5-triazina;

100 g/l de polietilenglicol 600;

20 g/l de bicarbonato de sodio.

Al transferir la impresión resulta una estampación amarilla intensa con buenas solidez.

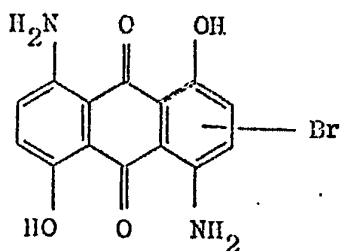
20

Ejemplo 5.

Un papel apropiado para la impresión por transferencia es impreso con una tinta de impresión con la siguiente composición:

25

100 g del colorante en forma de polvo de la fórmula



5

son incorporados en

600 g de la mezcla espesante descrita en el Ejemplo 2.

10 La mezcla es completada con agua o espesante hasta 1.000 g.

El papel impreso y secado es llevado sobre una calandra de transferencia durante 60 segundos a 200°C en íntimo contacto con un tejido de telar a base de 65% de fibras de poli(tereftalato de etilenglicol) y 35% de fibras de algodón, que previamente había recibido un tratamiento de preparación por impregnación por una sola cara con una mezcla de

15 2 partes de la solución acuosa al 1% de un poli(ácido acrílico) de peso molecular 600.000 y

20 1 parte de bis-polihidroxietil-octanofosfonato con en total 5 unidades de óxido de etileno.

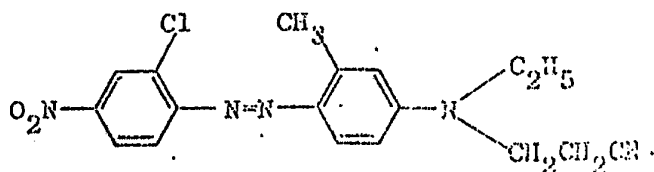
Resulta una estampación azul plena con buenas solideces.

25

Ejemplo 6.

Un papel para impresión por transferencia es impregnado por una sola cara con una tinta de impresión con la siguiente composición:

100 g del colorante de la fórmula



en ajuste de formulación líquida usual en el comercio son incorporados con agitación en 800 g de la mezcla espesante descrita en el Ejemplo 3. La mezcla es completada con agua o espesante hasta 1.000 g.

El papel impreso y secado es mantenido sobre una calandra especial susceptible de ser calentada, durante 60 segundos a 200°C, en íntimo contacto con un tejido de telar a base de 50% de fibras de poli(tereftalato de etilenglicol) y 50% de lana de celulosa regenerada, que previamente había sido tratado por impregnación (absorción del baño 80%) con un baño con la siguiente composición:

3 partes de la solución acuosa al 2% de un copolímero a base de ácido metacrílico y éster butílico de ácido metacrílico (proporción molar 4:1; peso molecular 300.000).

5 1 parte de polietilenglicol de peso molecular 400.

Resulta una tinción roja con satisfactorias solideces.

Ejemplo 7.

10

Un papel apropiado para la impresión por transferencia es impreso con una tinta de impresión de la siguiente composición:

15 150 g de tio-indigo en ajuste de formulación en pasta usual en el comercio son incorporados con agitación en 800 g de la mezcla espesante descrita en el Ejemplo 3. La mezcla es completada con agua o espesante hasta 1.000 g.

20 El papel impreso y secado es llevado sobre una prensa de planchado durante 90 segundos a 200°C en íntimo contacto con un velo a base de 50% de fibras de poli(tereftalato de etilenglicol) y 50% de fibras de algodón, que había sido tratado previamente igual que el tejido del Ejemplo 5.

25 Se obtiene una estampación de color rosa viva

con buenas solideces frente al uso.

Ejemplo 8.

5 Un papel para impresión por transferencia, im-
preso según el Ejemplo 5, es mantenido sobre una calan-
dra especial susceptible de ser calentada, durante 60 se-
gundos a 200°C, en íntimo contacto con un tejido de te-
lar a base de 65% de fibras de poli(tereftalato de eti-
10 lenglicol) y 35% de algodón, que previamente había sido
tratado por impregnación (absorción del baño 80%) con
un baño de tratamiento con la siguiente composición:
950 partes de la solución acuosa al 2% de un poli(acri-
lato de amonio), de peso molecular 3.000.000;
15 50 partes de la solución acuosa al 50% de hexametilolme-
lamin-hexametiléter.

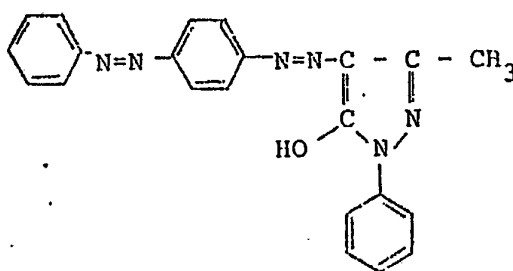
 Resulta una estampación azul plena con buenas
solideces.

20 Ejemplo 9.

 Un papel apropiado para la impresión por trans-
ferencia es impregnado por una sola cara con ayuda de un
rodillo de 1.000 puntos con una tinta de impresión de la
25 siguiente composición:

70 g del ajuste de formulación líquida al 40% del colorante de la fórmula

5



10

son incorporados por agitación en 800 g de la solución acuosa de un copolímero de etileno y anhídrido de ácido maleico (proporción molar 1:1; peso molecular 3.000.000).

15

El papel impregnado por una sola cara y secado es llevado sobre una calandra especial susceptible de ser calentada, durante 60 segundos a 200°C, en íntimo contacto con un tejido de telar mixto a base de 50% de fibras de poli(tereftalato de etilenglicol) y 50% de fibras de celulosa regenerada altamente resistentes a la humedad. Este tejido había sido tratado previamente por impregnación (absorción de baño 80%) con el siguiente baño de tratamiento y por subsiguiente secado.

20

Baño de tratamiento de impregnación:

25

400 partes de la solución acuosa al 2% de un poli(acri

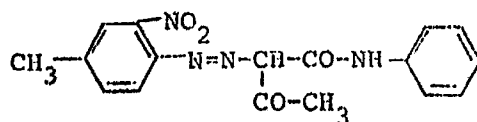
lato de amonio) de peso molecular 1.000.000;
450 partes de la solución acuosa al 2% de un copolímero
de etileno y anhídrido de ácido maleico (proporción mo-
lar 1:1, viscosidad de una solución acuosa al 2% a 25°C
5 85 P, viscosímetro Bloomfield);
120 partes de un polietilenglicol de peso molecular 600;
30 partes de la dispersión acuosa al 40% de un copolíme-
ro a base de acrilato de butilo, acetato de vinilo y N-
-metilolacrilamida (proporción molar 65:25:5).

10 En la transferencia resulta una tinción de co-
lor amarillo dorado con buenas solidez generales.

Ejemplo 10.

15 Un papel para impresión por huecograbado es im-
preso con una tinta de impresión por huecograbado que
contiene disolvente y aglomerante, la cual contiene 10%
de colorante exento de agente de ajuste de la fórmula

20



25

La impresión sobre papel, seca, es mantenida
sobre una prensa de planchado durante 60 segundos a 210°C

en íntimo contacto con un tejido de telar mixto a base de 70% de fibras de poli(tereftalato de etilenglicol) y 30% de fibras de celulosa regenerada, que había sido tratado por impregnación por una sola cara con un baño (absorción del baño 70%) con la siguiente composición y seguidamente había sido secado:

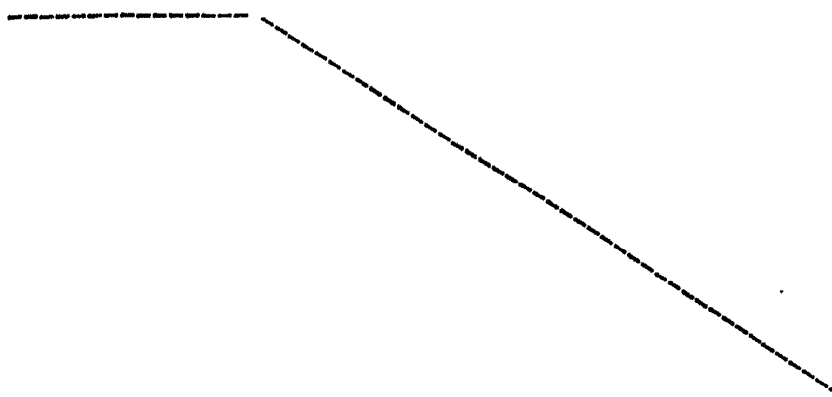
850 partes de la solución acuosa al 2% de un poli(acrilato de amonio) de peso molecular 1.500.000;

100 partes de un polietilenglicol de peso molecular 400;

30 partes de la solución acuosa al 50% de hexametilol melamin-pentametiléter

20 partes de la dispersión acuosa al 35% de un copolímero de éster etílico de ácido acrílico, acrilonitrilo y el butiléter de la N-metilolmetacrilamida (proporción molar 75:10:15).

En la transferencia de impresión resulta una estampación amarilla con buenas solidez.



5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Procedimiento para la producción de estampaciones por transferencia sobre fibras de celulosa eventualmente regenerada y sus mezclas con fibras de poliéster, caracterizado porque se estampa un material de soporte de estampación intermedio con una pasta de estampación que contiene un colorante en dispersión sublimable,
15 y el substrato de material fibroso que va a recibir la estampación por transferencia se somete a preparación con un agente espesante y un aducto de poli(óxido de alcoholeno) antes o después de la transferencia del dibujo estampado desde el material de soporte intermedio al
20 substrato de material fibroso, efectuándose la estampación por transferencia dentro de un intervalo de temperaturas de aproximadamente 150 a 220°C y a lo largo de un período de tiempo de aproximadamente 10 a 90 segundos.

25 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,

1 caracterizado porque el substrato es sometido a prepa-
ración sólo con un producto de polimerización que con-
tiene grupos carboxi en calidad de agente espesante.

5 3ª.- Procedimiento según las reivindicacio-
nes 1ª y 2ª, caracterizado porque el substrato es tra-
tado previamente con el agente espesante y eventualmente
con el aducto de poli(óxido de alcoholeno) y a continua-
ción es puesto en contacto con el material de soporte
teñido.

10 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones
1ª a 3ª, caracterizado porque el preparado de tratamien-
to contiene adicionalmente un compuesto incoloro con
varios grupos susceptibles de reaccionar con la celulosa.

15 5ª.- Procedimiento para la producción de es-
tampaciones por transferencia sobre fibras de celulosa.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que
antecede y para los fines que se han especificado.

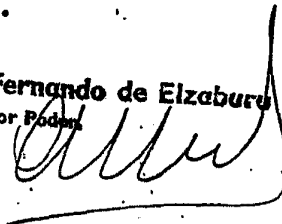
Esta Memoria consta de veinticuatro hojas es-
critas a máquina por una sola cara.

20

Madrid, 16. DIC. 1977

P.A.

Fernando de Elizaburu
Por Poderes



25

13127

-24-

JL