



ESPAÑA

6 NOV. 1978

Concedido el Registro de patentes
con los datos que figuran en la pre-
sente descripción y según el con-
tenido de la Memoria adjunta.

NUMERO	463192
FECHA DE PRESENTACION	13-10-73

10 A1

Case 1-10748/1+2/+

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
13009/76	14 Octubre 1976	Suiza
1970/77	17 Febrero 1977	Suiza
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	DOCP	
54 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR ARTICULOS TEXTILES PLANOS QUE CONTIENEN CELULOSA IMPRESOS POR TRANSFERENCIA"		
71 SOLICITANTE (S)		
CIBA-GEIGY AG		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
BASILEA (Suiza)		
72 INVENTOR (ES)		
Christian Guth Dr. Peter Liechti		
73 TITULAR (ES)		
CIBA-GEIGY AG		
74 REPRESENTANTE		
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial		

DESCRIPCIÓN

=====

Objeto de este invento es un procedimiento para la estampación, por el método de impresión por transferencia, de artículos textiles planos que contienen celulosa, el cual se caracteriza por tratarse estos artículos planos a lo menos con:

5.

- a) un éster o éter ácido, portador de grupos carboxílicos y soluble en agua y
- b) eventualmente, un poliol con dos, a lo menos, grupos de hidroxilo alcohólicos, eventualmente substituídos, y preferentemente un diol,

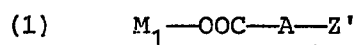
10.

secarse el artículo plano, estampársele por el método de impresión por termotransferencia con colorantes transferibles y/o aclaradores ópticos transferibles y, eventualmente, tratársele finalmente con c) un agente de reticulación. De preferencia se emplea en cada caso el componente b).

15.

El componente a), que contiene a lo menos un puente de éter o de éster, en particular un puente de éster carboxílico, puede además contener todavía otros eslabones de puente, como por ejemplo un grupo de carbonamida. El componente a) corresponde por ejemplo a la fórmula

20.



en la que

Z' significa hidroxilo, acilo, alcoxilo, $-\text{NH}_2$
o $-\text{COO}-\text{M}_2$,

25.

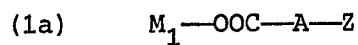
M_1 y M_2 significan cada uno hidrógeno, metal alcalino o amonio, eventualmente substituído, y

A significa un radical divalente alifático, aromático o alifáticoaromático.

5.

De preferencia se emplea como componente

a) un compuesto de la fórmula



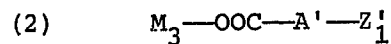
en la que

10. Z representa hidroxilo, acilo, alcoxilo o $-COOM_2$ y

M_1 , M_2 y A tienen el mismo significado que se les ha atribuído antes.

De los compuestos de la fórmula (1) se pre-

15. fieren los de la fórmula



en la que

Z'_1 significa hidroxilo, alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono, acilo con 1 a 22 átomos de carbono, $-NH_2$ o $-COO-M_4$,

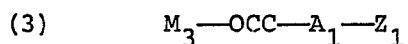
20.

M_3 y M_4 significan cada uno hidrógeno, metal alcalino o amonio y

A'_1 significa un radical divalente alifático o alifáticoaromático, interrumpido por puentes de éter y/o de éster y eventualmente por puentes de carbonamida.

v 25.

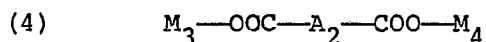
De interés primordial como componente a) son los compuestos de la fórmula



en la que

5. Z_1 significa hidroxilo, alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono, acilo con 1 a 22 átomos de carbono o $-COO-M_4$,
10. A_1 significa un radical divalente alifático o alifáticoaromático, interrumpido por puentes de éter y/o de éster, y
- M_3 y M_4 tienen el mismo significado que antes.

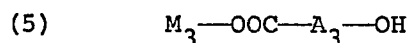
Compuestos de la fórmula (3) ventajosos corresponden a la fórmula



15. en la que

- A_2 es un radical de polialquilenglicol o el radical de un poliéster alifático o alifáticoaromático a base de un ácido dicarboxílico y un diol;

20. o a la fórmula



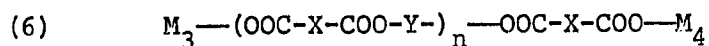
en la que

25. A_3 es un radical de polialquilenglicol, eventualmente ligado por medio de un grupo acílico a M_3-OOC- , o el radical de un poliéster alifático a base de un ácido hidroxicarboxílico y

M_3 y M_4 tienen cada uno el mismo significado que antes.

De los compuestos de la fórmula (4) han demostrado ser sumamente aptos los compuestos de la fórmula

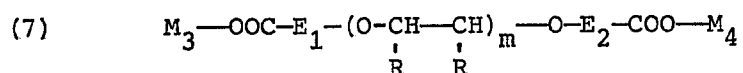
5.



en la que

- X significa alquileno o alquenileno con 8 átomos de carbono a lo sumo o bien fenileno,
10. Y significa alquileno, alquilideno, alquilidina o alquilenoxialquileno con 8 átomos de carbono a lo sumo en cada caso y
15. n significa un número entero por valor de 1 a 12;

y un compuesto de la fórmula



en la que

20. E_1 y E_2 significan cada uno alquileno con 2 a 4 átomos de carbono,
- R significa hidrógeno o uno de los dos símbolos R significa metileno,
- m significa un número entero por valor de 1 a 8 y
25. M_3 y M_4 tienen cada uno el mismo significado que antes.

Compuestos especialmente preferidos son los poliésteres ácidos de la fórmula



en la que

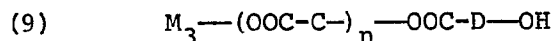
5. X_1 significa alquileno con 2 a 6 átomos de carbono, vinileno o fenileno,

Y_1 significa alquileno con 2 a 6 átomos de carbono y

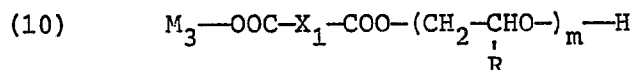
M_3 , M_4 y n tienen el mismo significado que antes.

10. Tales ésteres se derivan preferentemente del ácido sebácico o adípico y 1,3-propandiol o 1,4-butandiol.

De los compuestos de la fórmula (5) se prefieren los de la fórmula



15. o



en la que

20. D significa alquileno con 2 a 8 átomos de carbono y

M_3 , X , R , m y n

tienen el mismo significado que antes.

25. M_1 , M_2 , M_3 y M_4 en las fórmulas (1) a (10) son cationes del hidrógeno o de un metal alcalino, como sodio o potasio, o de un grupo de amonio, que eventualmente está todavía substituído ulteriormente. Los grupos de amonio substituídos se derivan, por ejemplo, de aminas

alifáticas, como la di- o tri-etilamina y la mono-, di- o tri-etanolamina, de aminas cicloalifáticas, como la ciclohexilamina, o de aminas heterocíclicas, como la piperidina, la morfolina o la piridina.

5. En el caso del componente a) empleado según este invento se trata de compuestos orgánicos solubles en agua que en virtud de su contenido en grupos de carboxilo tienen carácter ácido y que presentan a lo menos un puente de éster y/o de éter por molécula.
10. Los grupos de carboxilo pueden hallarse tanto en forma de ácido como de sal. Normalmente el componente a) aparece como polimerizado o, respectivamente, policondensado; pero también es posible que el componente a) sea un producto de peso molecular bajo o un producto oligómero.
15. El componente a) tiene de preferencia estructura lineal y contiene radicales alifáticos y/o aromáticos que están interrumpidos por un puente, a lo menos, de éter y/o de éster.

20. El radical divalente A puede derivarse, por ejemplo, de un poliéster a base de un ácido dicarboxílico y un diol, de un poliéster a base de un ácido hidroxicarboxílico, de un polialquilenglicol carboxialquilado, de un monoéster a base de un ácido dicarboxílico y un polialquilenglicol o de un éster poliamidopolicarboxílico a base de un ácido dicarboxílico y una alcanolamina.
- 25.

El radical divalente A puede en la fórmula (1) ser alifático, o sea por ejemplo alquenileno o, so-

- bre todo, alquileno interrumpido por uno o varios puentes de éter y/o de éster y eventualmente por puentes de carbonamida. Radicales típicos de alquileno interrumpido por puentes de éter son, por ejemplo, los
5. radicales de polialquilenglicoles que se derivan, por ejemplo, de aductos de óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno u óxido de 1,4-butileno o de aductos de varios de tales óxidos. En el caso de los radicales de alquileno o alquenileno interrumpidos por puentes
10. de éster se trata de radicales de ésteres simples o de poliésteres a base de ácidos dicarboxílicos y dioles o a base de ácidos hidroxicarboxílicos. Radicales aromáticos A son, por ejemplo, naftileno, difenileno o, en particular, fenileno. Los radicales alifáticoaromáticos se derivan, por ejemplo, de diésteres de un ácido carboxílico aromático y un diol.
- 15.

- Siempre que el radical Z' o Z signifique acilo, el radical acílico se deriva preferentemente de un ácido monocarboxílico alifático con 1 a 22 átomos de carbono, y este radical puede estar tanto etilénicamente insaturado como, de preferencia, saturado y está ligado por medio de un grupo carboxílico a A. Representantes típicos de tales radicales son, por ejemplo, los radicales del ácido propiónico, del láurico, del esteárico, del behénico, del oleico, del linólico o del linolénico. En el caso de que Z represente alcoxilo, se prefieren los radicales alcoxílicos inferiores; por ejemplo, n-butilo, n-propilo, etilo o, sobre todo, metilo.
- 20.
- 25.

En el caso de los ácidos dicarboxílicos de que pueden derivarse los radicales A, A₁ y A₂ o respectivamente X, se trata preferentemente de ácidos dicarboxílicos alifáticos, saturados o insaturados, con 2 a 12 átomos de carbono o de ácidos bencendicarboxílicos. Representantes de tales ácidos son, por ejemplo, el ácido oxálico, el succínico, el glutárico, el adípico, el subérico, el sebácico, el maleico, el fumárico, el tereftálico o el isoftálico; eventualmente entran también en cuenta ácidos tricarboxílicos, como el ácido trimelítico.

En el caso de los dioles de que pueden derivarse los radicales A, A₁ y A₂ o respectivamente Y e Y₁, se trata preferentemente de alcandioles con 2 a 12 átomos de carbono, lineales o ramificados, eventualmente interrumpidos en la cadena por oxígeno. Ejemplos de tales dioles son el etilenglicol, el 1,2- y 1,3-propandiol, el 1,2- y 1,4-butandiol, el 1,6-hexandiol, el 2-dimetilpropandiol, el 1,3,1-hidroximetil-n-propanol, el 1-hidroximetiletanol, el dietilenglicol, el 1,8-octandiol y el 1,12-dodecandiol. Los poliamido-poliésteres se derivan, por ejemplo, de alcanolaminas con 2 a 4 átomos de carbono, como la n-propanolamina o, sobre todo, la etanolamina.

Entre los compuestos de las fórmulas (1) a (3), (4) y sobre todo (7) se hallan también polialquilenglicoles carboxialquilados, en particular polietileno o polipropileno-glicoles carboximetilados o carboxietil-

lados. Puede tratarse aquí también de polialquilen-
glicoles carboxialquilados por un lado y esterificados
con ácidos grasos de 1 a 22 átomos de carbono por el
otro lado; por ejemplo, de un aducto de óxido de 1,2-
5. -propileno/óxido de etileno carboximetilado y esteri-
ficado con ácido oleico.

Los componentes a) de las fórmulas (9) y
(10) se derivan de ácidos hidroxicarboxílicos o de
ésteres monoalquilenglicólicos de ácido dicarboxílico.
10. Es característico para ambos tipos de componente a)
posible que presenten en posición terminal un grupo
de carboxilo y un grupo de hidroxilo. Ejemplos de
ácidos de los que se derivan los productos de la fór-
mula (4) son el ácido 2-hidroxiacético, el 3-hidroxi-
15. propiónico, el 4-hidroxi-butírico o el 7-hidroxicaprí-
lico. Los compuestos de la fórmula (10) se derivan de
los mismos ácidos dicarboxílicos y polialquilenglico-
les que se han indicado ya precedentemente.

Los productos empleados como componente a)
20. son conocidos o se preparan por métodos conocidos.

En el caso del componente b) se trata
preferentemente de un diol. Los grupos de hidroxilo
alcohólicos del poliol o diol pueden también estar
substituídos, en particular eterificados o acilados.
25. El componente b) es un hinchante para la celulosa y
tiene normalmente punto de ebullición superior a 150°
C. Se han revelado como polioles sumamente aptos los

- alcandioles con 2 a 10 átomos de carbono, los poli-
alquilenglicoles con 2 a 4 átomos de carbono por
radical alquilénico y peso molecular medio de 200 a
1300, los éteres de tales polialquilenglicoles con
5. fenoles o alcoholes, eventualmente substituídos, de
1 a 20, y preferentemente 1 a 4, átomos de carbono,
los ésteres de tales polialquilenglicoles con ácidos
monocarboxílicos o preferentemente dicarboxílicos de
20, y en particular 2 a 4, átomos de carbono, los
10. aductos de óxidos de alquileo de 2 a 4 átomos de
carbono a polialcoholes de 3 a 6 átomos de carbono
o los productos de adición de diversos óxidos de
alquileo con 2 a 4 átomos de carbono. Substituyentes
para los fenoles son sobre todo alquilo de 1 a 12
15. átomos de carbono.

Como ejemplos de componentes b) que sirven
de hinchante para la celulosa cabe señalar los alcoholes
que siguen y sus derivados:

- alquilenglicoles, como el etilenglicol, el dieti-
20. lenglicol, el trietilenglicol, el tetraetilengli-
col, el dipropilenglicol, el tripropilenglicol,
el butandiol, el pentandiol, el hexilenglicol, el
octilenglicol, etc.; mono- y di-éteres alquilengli-
cólicos, como el éter monometílico de etilenglicol,
25. el éter monoetílico de etilenglicol, el éter mono-
butílico de etilenglicol, el éter monoetílico de
dietilenglicol, el éter monobutílico de dietilen-
glicol, el éter dimetílico de dietilenglicol, el
éter dietílico de dietilenglicol, el éter dibutílico
de dietilenglicol, el éter dibutílico de etilen-

- glicol, el éter isoamílico de etilenglicol, el éter monofenílico de etilenglicol, el éter monometílico de trietilenglicol, el éter monoetílico de trietilenglicol, el éter monobutílico de propilenglicol, el éter monometílico de dipropilenglicol, el éter monoetílico de dipropilenglicol, el éter monometílico de tetrapropilenglicol, etc.; mono- y di-ésteres de alquilenglicol, como el monoacetato de etilenglicol, el diacetato de etilenglicol, el monoéster de etilenglicol y ácido fórmico, el diéster de etilenglicol y ácido fórmico, el monoéster de etilenglicol y ácido láctico, el diéster de etilenglicol y ácido propiónico, el monoacetato de dietilenglicol, el diacetato de dietilenglicol, el monoacetato de propilenglicol, el diacetato de propilenglicol, etc.; ésteres de éteres alquilenglicólicos, como el acetato de éter monometílico de etilenglicol, el acetato de éter monoetílico de etilenglicol, el acetato de éter monometílico de dietilenglicol, el acetato de éter monoetílico de dietilenglicol, el acetato de éter monofenílico de dietilenglicol, el acetato de éter monohexílico de etilenglicol, etc.; poli-alquilenglicoles, como el polietilenglicol de peso molecular medio 200 a 4000, el polipropilenglicol de peso molecular medio 400 a 5000, los copolímeros de bloque de polietilenglicol/polipropilenglicol de peso molecular medio 400 a 5000, etc.; mono- y
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

- di-éteres de polialquilenglicol, como el éter monometílico, dimetílico, monoetílico, dietílico, monofenílico, monobencílico, monoglicídílico, diglicídílico, etc., de polietilenglicol (de peso molecular medio 200 a 4000) y polipropilenglicol (de peso molecular medio 400 a 5000); mono- y di-ésteres de polialquilenglicol, como el monoacetato, diacetato, etc., de polietilenglicol (de peso molecular medio 200 a 4000) y polipropilenglicol (de peso molecular medio 400 a 5000); alcoholes substituídos, como el metoximetoxietanol, el 1-butoxietoxipropanol, etc.; alcoholes polivalentes, como la glicerina, el trimetilolpropano, la poliglicerina (producto de adición de glicidol y glicerina); mono-, di- y tri-ésteres de alcoholes, como el monoacetato, diacetato y triacetato de glicerina; productos de adición de alcoholes polivalentes y óxidos de alquileo, como los proedutos de adición de óxido de alquileo a glicerina, a pentaeritrita o a sorbita; dietilenglicol-diamida o aductos de óxido de alquileo a o-fenilfenol o a 2-etilhexanol.

- De interés primordial como componente b) son los poliaductos, eventualmente eterificados con un alcanol de 1 a 20 átomos de carbono, a base de óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno y/o óxido de 1,4-butileno. Junto a los polialquilenglicoles llamados puros pueden emplearse también los llamados mixtos, o sea los

que se han preparado a base de diversos óxidos de alquileo, por ejemplo a base de óxido de 1,2-propileno y óxido de etileno. Los polialquilenglicoles de peso molecular medio 300 a 600 y los aductos de óxido de etileno a o-fenilfenol se han revelado como sumamente ventajosos.

5.
10.
El tratamiento (designado también como pretratamiento) de los artículos textiles planos con los componentes a) y eventualmente b) se efectúa de preferencia con preparaciones acuosas que contienen

de 10 a 100 g/litro, y preferentemente de 30 a 80 g/litro, del componente a) y de 0 a 200 g/litro, y preferentemente de 50 a 150 g/litro, del componente b).

15.
20.
Junto a los componentes a) y b) estas preparaciones pueden contener aún suplementos usuales, como bases para el ajuste del índice de pH deseado, que preferentemente es de 7 a 12 y en particular de 7,5 a 8,5, o suavizadores del tacto, aclaradores ópticos o hinchantes de la fibra. Dado que los componentes a) y b) empleados según este invento no acarrearán ningún amarilleo ni influyen perniciosamente en el tacto, no hay sin embargo necesidad la mayoría de las veces de añadir agentes de aclaración ni suavizadores del tacto.

25.
El tratamiento de los artículos textiles planos se realiza por los métodos corrientes, por ejemplo mediante rociadura o aspersion, barboteo o, preferentemente, impregnación por el método de fulardeo.

- En calidad de artículos textiles planos entran en cuenta sobre todo los tejidos y los géneros de punto, pero también los vellones de material de fibra que contiene celulosa. Puede tratarse en tal caso tanto de materiales de fibra de celulosa puros como de mezclas de fibras de celulosa con fibras sintéticas. En el caso de las fibras de celulosa se trata, por ejemplo, de fibras de lino, sisal, ramio o, sobre todo, algodón. Pero el procedimiento de este invento es apto especialmente para estampar mezclas de fibras de celulosa y sintéticas, por ejemplo a base de celulosa y poliacrilonitrilo o poliamida o bien, sobre todo, de celulosa y poliéster, en particular algodón/poliéster.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- Los soportes intermediarios o auxiliares necesarios para la estampación por transferencia pueden ser cualquier clase de artículos, de preferencia no textiles y de preferencia artículos planos a base de celulosa, sobre todo papel, pero también hojas de celulosa regenerada, que se imprimen en el dibujo deseado con tintas de imprimir acuosas o de preferencia a lo menos parcialmente orgánicas, en particular con tintas de imprimir orgánicas prácticamente anhidras. Como otros soportes de estampación auxiliares entran en cuenta las láminas metálicas, como las láminas de aluminio, y asimismo las chapas, en particular las de acero inoxidable. Estos pueden usarse como cintas y asimismo en forma sin fin.

Los colorantes pueden aplicarse por la técnica de impresión, mediante dispositivos rociadores, por impregnación, mediante plantillas o con pincel, a los soportes auxiliares, los cuales se secan a continuación.

5.

Si se imprimen los soportes auxiliares, se pueden usar las técnicas de impresión más diversas, por ejemplo el método de impresión plana (como el offset), el método de impresión tipográfica (por ejemplo, imprenta, flexo, impresión en relieve), el método de huecograbado (por ejemplo, impresión con rodillos), grabado por mordiente y calado (por ejemplo, impresión plana rotativa, serigrafía) o procedimientos de impresión electrostáticos. La impresión puede efectuarse en toda la superficie o, sobre todo, en dibujos.

10.

15.

Una modalidad especial de realización de la estampaación por transferencia en aplicar, en lugar de una banda cerrada, solamente recortes, por ejemplo en forma de letras, del soporte de impresión al género que se ha de estampar.

20.

La preparación de las tintas de estampar está descrita, por ejemplo, en la patente británica 1.211.149.

25.

La estampación por transferencia se realiza de la manera ordinaria. Para ello se ponen los soportes en contacto con los artículos textiles planos, preferentemente en forma de bandas de género, tratados previa-

- mente según este invento y se mantienen a temperatura hasta que los colorantes aplicados al soporte auxiliar se han transmitido al material textil. Basta para ello normalmente un calentamiento breve (de 10 a 60 segundos) a temperatura de 120 a 240° C. La estampación por transferencia puede efectuarse ininterrumpidamente sobre un cilindro caldeado o también por medio de una placa caldeada (plancha para la ropa o prensa caliente) o respectivamente con empleo de aire caliente seco, a la presión atmosférica o en vacío.

- El procedimiento de este invento permite teñir o estampar fibras de celulosa con colorantes transferibles, en especial sublimables, que tengan afinidad para las fibras sintéticas, en particular para las fibras de poliéster.

Colorantes apropiados para la realización del procedimiento son los que entre 160 y 220° C pasan al estado de vapor, o sea los colorantes cuya tensión de vapor a 200° C es superior a 10^{-5} Torr.

- Para el procedimiento de este invento son aptos pues los colorantes empleados ordinariamente para la impresión por transferencia sobre poliéster, que están reseñados en el "Colour Index" bajo la rúbrica "Colorantes de dispersión". Ejemplos de tales colorantes se hallan, por ejemplo, en: patente francesa 1.223.330, patente británica 959.315, patente británica 1.189.026, patente norteamericana 3.632.291, patente norteamericana 3.846.069 y patente norteamericana 3.792.968.

Se obtienen sin embargo tinturas con propiedades de solidez sumamente buenas si se emplean los colorantes que están reseñados en el "Colour Index" bajo la rúbrica "Colorantes de tina y/o colorantes pigmentarios orgánicos". Se trata de colorantes de menor solubilidad en agua que los colorantes de dispersión, que por lo tanto no prenden en las fibras sintéticas, o sólo prenden en medida insuficiente, es decir, en menos del 50 %, a partir de una dispersión acuosa.

Tales colorantes tienen por lo general un peso molecular medio inferior a 700, de preferencia inferior a 300-400. Los colorantes contienen preferentemente grupos de metoxilo, metiltio, etoxilo, isopropoxilo, feniltio, acetilamino, etoxicarbonilamino y benzoilamino y radicales de nitro, ciano o alquilo de C_1-C_4 .

Los colorantes pueden pertenecer a las clases siguientes, por ejemplo: colorantes indigoides, colorantes tioindigoides, colorantes antraquinoides, colorantes azoicos, colorantes azometínicos o colorantes pigmentarios estilbénicos.

Como ejemplos cabe aducir: la 1-benzoilamino-antraquinona y sus productos de substitución, como la 1-benzoilamino-4-cloroantraquinona y la 1-benzoilamino-4-hidroxiantraquinona; las 4-nitroacridonas con un grupo mercapto substituído, como la 1-naftiltio-4-nitroacridona, u otros de los ejemplos de esta clase de

compuestos que se describen en la patente norteamericana 3.541.099 y la patente norteamericana 3.624.255: tioíndigo o antraquinona.

5. Según el invento, el artículo textil plano estampado se trata a continuación preferentemente con
c) un agente de reticulación
y se fija éste en presencia de un catalizador.

10. Mediante este tratamiento final, que se efectúa de preferencia, se mejoran en particular las propiedades de solidez de los artículos textiles planos estampados.

15. En calidad de agente de reticulación entran en cuenta las resinas sintéticas corrientes, por ejemplo las utilizadas para el apresto con resina sintética del material textil que contiene celulosa. Sin embargo, tienen interés primordial los llamados precondensados aminoplásticos. Con esta expresión se entienden en este caso los productos de adición de formaldehído a compuestos de nitrógeno metilolables. A título de compuestos
20. de nitrógeno metilolables cabe citar: 1,3,5-aminotriacinas como las melaminas N-sustituídas, por ejemplo N-butilmelamina, N-trihalogenmetilmelaminas y asimismo guanaminas, como las benzoguanaminas, las acetoguanaminas o también las diguanaminas. Entran además en con-
25. sideración: la cianamida, la acrilamida, las alquil- o aril-ureas y -tioureas, las alquilen-ureas o -diureas, como la urea, la tiourea, uronas, etilenurea, propilen-

5. urea, acetilendiurea o 4,5-dihidroxiimidazolidona-2 y los derivados de ellas, como la 4,5-dihidroxiimidazolidona-2 substituída en posición 4 junto al grupo hidroxílico con el radical $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{OH}$ y carbamatos de alcoholes inferiores, como el éster metílico, etílico o hidroxietílico de ácido carbámico.

10. Dan productos valiosos en general los productos de la más alta metilolación posible, pero en particular también los de baja metilolación, por ejemplo las metilolmelaminas eterificadas o no eterificadas, como la di-, tri- o hexa-metilolmelamina, o respectivamente sus éteres correspondientes. Son ventajosos, por ejemplo, los éteres hidrosolubles de alcoholes con 1 a 4 átomos de carbono como el etanol, el n-propanol, el isopropanol, el n-butanol o en particular el etanol.

15. En calidad de precondensados aminoplásticos son aptos tanto los aminoplastos predominantemente monomoleculares como los de precondensación más alta.

20. Preferentemente se utiliza como agente de reticulación una metilolmelamina, una metilolurea, una metilolurea cíclica o sus éteres hidrosolubles. Se ha revelado aquí como sumamente apropiada la dimetiloldihidroxietilenurea.

25. Pero también son utilizables como agente de reticulación: la dimetilolurea, la dimetiloletilenurea, la dimetilolpropilenurea, la dimetiloldihidroxietilenurea parcialmente metoxilada, la dimetilolurona,

la trimetilolmelamina, la trimetoximetilmelamina, la hexametoximetilmelamina, la dimetilolmetiltriazona, la dimetiloletiltriazona, la dimetilolhidroxietiltriazona, el dimetilolmetilcarbamato, el dimetiloletilcarbato, el dimetilolhidroxietilcarbamato, la N-metilolacrilamida, la 4-metoxi-5-dimetildimetilolpropilenurea, el glioxal, el formaldehído, el tetraoxano, el aldehído glutárico, los compuestos de epóxido, etc.

Los agentes de reticulación anteriores pueden aplicarse por cualquiera de los métodos usuales, como los que son conocidos para el tratamiento de reticulación de la celulosa. En cada caso hay que emplear conjuntamente un catalizador.

La fijación del agente de reticulación se realiza en presencia, por ejemplo, de un catalizador ácido, de un catalizador potencialmente ácido o de un catalizador básico. Como ejemplos de tales catalizadores del endurecimiento cabe citar: el cloruro de amonio, el hidrofosfato de amonio, el cloruro de magnesio, el nitrato de zinc, el cloruro de zinc, el ácido fosfórico, los sulfatos, fosfatos o el cloruro del fluoroborato de 2-amino-2-metilpropanol-1 o el fluoroborato sódico. Han demostrado ser ventajosas también las mezclas de tales catalizadores con ácidos hidroxicarboxílicos alifáticos como el ácido cítrico, el ácido tartárico, el ácido glicólico o el ácido glucónico. Como ejemplo específico cabe señalar las mezclas de cloruro de magnesio con ácido cítrico o de cloruro de zinc con ácido

tartárico. Tales mezclas se utilizan sobre todo para el endurecimiento a temperaturas más bajas.

5. El tratamiento final puede efectuarse de la manera ordinaria. Así, por ejemplo, puede aplicarse un agente de reticulación al género textil en cantidad de 1 a 20 % en peso, y preferentemente de 2 a 15 % en peso (calculado como materia sólida) respecto al género textil. La cantidad de catalizador puede importar de 0,1 a 5 % en peso, y preferentemente de 0,2 a 3 % en peso (como materia sólida) respecto al peso de género textil.

10. Normalmente se procede fulardeando el agente de reticulación junto con el catalizador sobre el género textil a continuación de la estampación, eventualmente después de un lavado o después del enjuague, preferentemente sin secamiento intermedio, y acabando seguidamente por los métodos corrientes. El endurecimiento del agente de reticulación puede efectuarse, por ejemplo, por el método de la mojadura, de la humedad o, preferentemente, de la termofijación.

15. En el método de termofijación preferido se seca el artículo textil plano impregnado y se le somete a un tratamiento térmico.

20. Se seca convenientemente a temperaturas hasta 100° C, por ejemplo de 40 a 100° C. Luego se somete el material a un tratamiento térmico con temperaturas por encima de los 100° C, por ejemplo de 100 a

150° C y preferentemente de 120 a 140° C, cuya duración puede ser tanto más breve cuanto más alta sea la temperatura. Esta duración del calentamiento es, por ejemplo, de 30 segundos a 5 minutos.

5. Si se procede por el método de la fijación húmeda, se seca primeramente el tejido hasta una humedad residual de 5 a 20 % aproximadamente y luego se le guarda durante 12 a 48 horas a temperatura de unos 40 a 60° C, se le enjuaga, se le lava y se le seca. En el método de fijación mojada se procede igual, pero con la diferencia de que el material de fibra se guarda completamente mojado.

10. En una modalidad preferida de realización se lava o enjuaga después de la estampación el artículo textil plano y, sin secamiento intermedio, se le impregna con el agente de reticulación y de preferencia se le acaba después del proceso de termofijación.

15. Junto al agente de reticulación y el catalizador los baños del tratamiento posterior pueden contener todavía otros suplementos corrientes, como agentes suavizadores del tacto, aclaradores ópticos o sustancias reguladoras del pH como el bicarbonato sódico, el di- y trifosfato sódico, la trietanolamina o el acetato sódico.

20. Un lavado posterior con un agente aceptor de ácido, preferentemente con solución acuosa de carbonato sódico, puede ser conveniente si el medio de reacción es fuertemente ácido.

Con el procedimiento de este invento se logran sobre los materiales textiles a base de mezclas de fibras estampaciones transferidas buenas e iguales en ambas porciones de fibra, las cuales se conservan aún después del lavado final. En los materiales textiles estampados no se observa además ningún amarilleo del fondo blanco.

A diferencia de lo que ocurre con los procedimientos conocidos, no se origina durante la estampación por transferencia ningún olor ofensivo o desagradable. La solidez, la resistencia al lavado, la resistencia a la luz y la resistencia al desgarramiento de los estampados que se obtienen son perfectamente buenas. Por el tratamiento con los componentes a) y eventualmente b) no se perjudica tampoco un apresto ulterior que se desee eventualmente para los géneros textiles ni el tratamiento ulterior con el componente c), porque los ésteres y éteres ácidos y portadores de grupos de carboxilo que se emplean no producen ningún efecto aprestante ni afectan perjudicialmente el tacto del género.

En las prescripciones de preparación que siguen y los ejemplos, las partes y los porcentajes se refieren al peso.

PRESCRIPCIONES DE PREPARACIÓN para el componente a)

25. A. En atmósfera de nitrógeno se calienta de 155° C a 250° C en el curso de 5 1/2 horas una mezcla de 84,0 g (0,39 moles) de ácido sebácico

5. (producto comercial al 94 %) y 32,0 g de 1,4-butandiol (0,35 moles), mientras se va separando por destilación continuamente el agua que origina. Los últimos vestigios de agua se excluyen a continuación a 15 milibares y 190° C, durante una hora. Se obtienen 97,6 g de una masa jabonosa, de color beige claro y con punto de fusión de 59 a 60° C. El equivalente de acidez es de 1097.

10. B. Si en la Formulación A se reemplaza el 1,4-butandiol por la cantidad equivalente de 1,3-propandiol, se obtiene el poliéster respectivo, en forma de una masa de color beige claro, punto de fusión de 46 a 47° C y un equivalente de acidez de 663.

15. C. Si en la Formulación A se reemplaza el ácido sebácico por la cantidad equivalente de ácido adípico, se obtiene el poliéster respectivo, en forma de una masa de color beige claro, punto de fusión de 48 a 49° C y equivalente de acidez de 816.

20. D. Si en la Formulación A se cambia la relación molar de ácido sebácico / butandiol 11 : 10 por la de 7 : 6, se obtiene un poliéster con punto de fusión de 58 a 59° C y un equivalente de acidez de 831.

25.

E. Se procede tal como se ha descrito en la Formulación A, pero con empleo de los componentes siguientes:

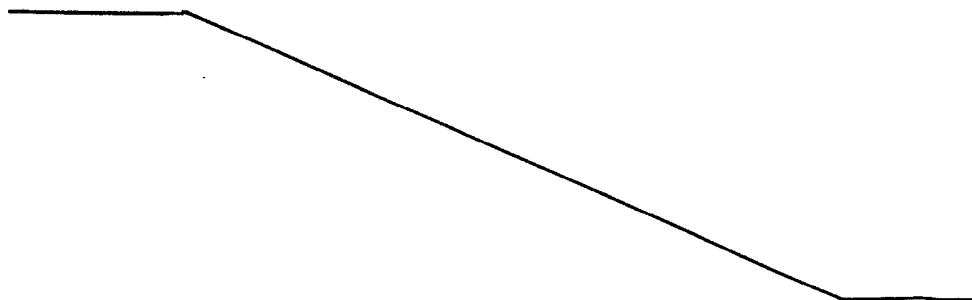
5.	Pro- ducto Nº	Acido dicarbo- xílico (Y)	Diol (Z)	Rela- ción mo- lar de (Y):(Z)	Punto de fusión °C	Equiva- lente de aci- dez
	E-1	ácido succí- nico	1,4-butandiol	11:10	101-107	782
	E-2	id.	1,6-hexandiol	11:10	49-50	1327
	E-3	ácido adípico	etilenglicol	11:10	43-44	720
	E-4	id.	1,3-propandiol	11:10	líquido	796
10.	E-5	id.	1,2-propandiol	11:10	id.	862
	E-6	id.	1,4-butandiol	11:10	46-48	878
	E-7	id.	2,2-dimetil-1,3- propandiol	11:10	líquido	834
	E-8	id.	1,6-hexandiol	11:10	51-52	1198
	E-9	id.	1,4-dimetilol ciclohexano	11:10	103-104	1370
15.	E-10	id.	dietilenglicol	11:10	líquido	1040
	E-11	id.	trietilenglicol	11:10	id.	1060
	E-12	id.	dipropilengli- col	11:10	id.	1200
	E-13	ácido acelaico	1,4-butandiol	7:6	38-39	944
	E-14	ácido trimetil- adípico	id.	7:6	líquido	645
20.	E-15	ácido sebácico	etilenglicol	11:10	67-69	972
	E-16	id.	1,3-propandiol	11:10	46-47	663
	E-17	id.	1,2-propandiol	7:6	líquido	727
	E-18	id.	1,4-butandiol	11:10	59-60	1100
	E-19	id.	1,4-butandiol	7:6	57-58	700
25.	E-20	id.	1,3-butandiol	7:6	líquido	850
	E-21	id.	2,2-dimetil-1, 3-propandiol	7:6	id.	845
	E-22	id.	1,6-hexandiol	11:10	62-63	1106
	E-23	id.	1,12-dodecan- diol	7:6	77-78	1200
	E-24	id.	dietilenglicol	7:6	38-39	900

F. Se agita a 120° C durante x minutos una mezcla de 0,1 mol de un diol y 0,1 mol de anhídrido succínico hasta que el equivalente de acidez ya no se altera.

5. Se obtienen líquidos incoloros.

Producto n°	Diol	x minutos	Equivalente de acidez
10. F-1	polietilenglicol de peso molecular 200	30	273
F-2	polietilenglicol de peso molecular 400	10	505
F-3	polietilenglicol de peso molecular 600	180	680
15. F-4	polipropilenglicol de peso molecular 400	150	498

20. G. Con exclusión de la humedad se calienta a 120° C una mezcla de 0,1 mol de un diol y 0,1 mol de anhídrido ftálico y durante x minutos se agita a dicha temperatura hasta que el equivalente de acidez de una muestra ya no se altera.



Producto n°	Diol	x minutos	Equivalente de acidez	Aspecto
5. G-1	polietilenglicol 200	240	315	líquido incoloro
G-2	polietilenglicol 400	10	550	líquido incoloro
G-3	polietilenglicol 600	50	720	líquido incoloro
G-4	polietilenglicol 1000	300	1120	líquido amarillento
10. G-5	polipropilenglicol 400	240	598	líquido amarillento

H. Se agitan a 140° C durante 7 a 12 horas, con exclusión de la humedad, 0,1 de un diol junto con 0,2 moles de anhídrido succínico, hasta que el equivalente de acidez de una muestra ya no se altera.

Producto n°	Diol	Equivalente de acidez	Aspecto
20. H-1	polietilenglicol 1000	545	semisólido, beige
H-2	politetrahydrofurano 630	385	líquido incoloro
25. H-3	politetrahydrofurano 1000	547	líquido incoloro
H-4	poliéster de 6 moles de ácido adípico y 7 moles de 1,4-butan-diol	520	líquido incoloro

I. Se agita a 140° C, con exclusión de la humedad, una mezcla de 0,1 mol de un diol y 0,2 moles de anhídrido ftálico, durante 7 a 12 horas, o sea hasta que el equivalente de acidez de una muestra ya no se altera.

5.

Producto n°	Diol	Equivalente de acidez	Aspecto	
10.	I-1	polietilenglicol 200	213	pasta blanca
	I-2	polietilenglicol 400	336	líquido pardoamarillento
	I-3	polipropilenglicol 1200	720	líquido pardoamarillento
	I-4	polibutilenglicol-1,3	450	líquido pardoamarillento
15.	I-5	politetrahidrofurano 630	520	pasta blanca
	I-6	politetrahidrofurano 1000	590	pasta blanca
	I-7	1,12-dodecandiol	250	inoloro, p.f. 101-103° C
20.	I-8	poliéster de 4 moles de ácido adípico y 5 moles de 1,4-butan-diol	618	pasta blanca

J. 58,5 g de adipato de polibutileno, preparado de manera análoga a la de la Formulación E-6, con un equivalente de acidez de 975, y 6 g de polipropilenglicol de peso molecular 400 se agitan en vacío

25.

5. a 230° C hasta que el equivalente de acidez de una muestra ya no se altera. Al cabo de 4 horas se obtiene así un producto final sólido, del tipo del jabón, con un equivalente de acidez de 1870 (= J-1).

Si en lugar de 6 g de óxido de polipropileno de peso molecular 400 se incluyen 9 g, se obtiene un producto semejante con equivalente de acidez de 2150 (= J-2).

10. K. Con exclusión de la humedad se calienta a 140° C una mezcla de 40 g (0,1 mol) de polipropilenglicol de peso molecular 400 y 9,8 g (0,1 mol) de anhídrido maleico, lo que origina una solución. Después de continuar agitando a 140° C durante dos horas más, se obtienen 49,5 g de una masa pardo-amarillenta límpida y medianamente viscosa, con equivalente de acidez de 560.

20. L. Se funden en corriente gaseosa de nitrógeno 87,6 g (0,6 moles) de ácido adípico y 30,5 g (0,5 moles) de etanolamina y en el curso de 7 1/2 horas se calienta la fusión de 175 a 235° C mientras se separa continuamente por destilación el agua que se va originando. Después de excluir los últimos vestigios de agua en vacío, se obtienen 90,5 g de una masa muy viscosa, de color pardoamarillento y equivalente de acidez de 470.

25.

5. M. Por el método descrito en Houben Weyl XIV/2, página 21 (1963) para el tereftalato de polietileno se prepara a partir de ácido isoftálico y carbonato de etileno un poliéster de punto de fusión 93-95° C y equivalente de acidez de 900 aproximadamente. El producto se pasa a un molino de perlas de vidrio y sin dispersante se le convierte en una dispersión al 15 % en amoníaco acuoso.

10. N. En corriente de gas nitrógeno se calientan de 170 a 235° C en el curso de 5 1/2 horas 59,2 g de anhídrido ftálico (0,4 moles) y 20,5 g de etilenglicol (0,33 moles) y se separa por destilación, al final con presión reducida, el agua que se va originando. Se obtienen 55 g de un poliéster en forma de masa blanca con punto de fusión de 63 a 15. 65° C, que en un molino de perlas de vidrio, con auxilio de 10 % de un producto de adición de 40 moles de óxido de etileno a 1 mol de aceite de ricino, se convierte en una dispersión acuosa al 20. 20 %.

25. O. En corriente gaseosa de nitrógeno se calientan de 170° C a 245° C en el curso de 6 horas 59,2 g de anhídrido ftálico (0,4 moles) con 66,0 g de polietilenglicol 200 (0,33 moles). Mientras tanto se excluye, al final con presión reducida, el agua que se va originando. Se obtienen 109 g de una masa melosa, límpida, que se disuelve fácilmente en agua

después de la adición de amoníaco. El equivalente de acidez es de 1100 aproximadamente.

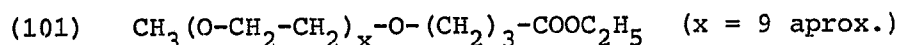
5. P. Con exclusión de la humedad se calienta a 120° C una mezcla de 0,1 mol de un monoalcohol y 0,1 mol de anhídrido ftálico y durante x horas se agita a dicha temperatura hasta que el equivalente de acidez de una muestra ya no se altera.

10.	Producto n°	Monoalcohol	x horas	Equivalente de acidez	Aspecto
	P-1	metoxipolietilenglicol 430	6	520	líquido amarillento
15.	P-2	metoxipolipropilenglicol 425	7	540	líquido amarillento

20. Q. Se adicionan a 135 g de aceite de linaza bruto 45,2 g de anhídrido maleico, a temperatura de 195 a 200° C y durante 1 1/5 horas. Con este producto de adición se hacen reaccionar cantidades anhídrido equivalentes de polietilenglicol de peso molecular 200 (Q-1) o respectivamente de dietilenglicol (Q-2) por calentamiento a 120° C. Los productos no contienen ya ningún grupo de anhídrido que reaccione con anilina.

25. Los aceites, de color pardoamarillento, son solubles en hidróxido amónico acuoso diluido.

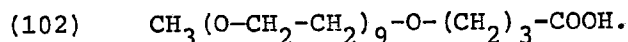
- R. Se calientan a 140° C durante una hora, bajo nitrógeno, 172 g (0,4 moles) de metoxipoli-
etilenglicol de peso molecular 430 con 21,6 g
(0,4 moles) de metilato sódico y a continuación
5. se excluye en vacío el metanol desprendido. Des-
pués de continuar por dos horas la agitación a
180° C de temperatura del baño, se deja enfriar,
se instilan por debajo de 50° C y en el curso de
25 minutos 78,0 g (0,4 moles) de éster etílico
10. de ácido 4-bromobutírico y luego se calienta a
90° C durante 4 horas. Después de separar por
filtración el bromuro sódico, se disuelve la
mezcla reaccional, de color pardo claro, en 400
cc de agua y a continuación se extrae con acetato
15. de etilo. Se obtienen 59 g del éster bruto de la
fórmula



que da en el microanálisis los índices siguientes:

20.	calculado:	C 55,33	H 9,29	O 35,38
	hallado:	C 55,54	H 8,80	O 35,66

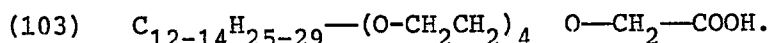
25. El espectro de resonancia de los protones
es compatible con esta estructura. La hidrólisis en
solución 1 N hirviente de hidróxido sódico en exceso
durante 30 minutos, con evaporación en vacío, agitación
con 100 cc de ácido clorhídrico concentrado, separación
del cloruro sódico por filtración y nueva evaporación
en vacío, da un aceite pardooscuro, constituido en su
mayor parte por el ácido carboxílico de la fórmula



5. S. Por calentamiento a 140° C se disuelven entre sí 28,8 g (0,15 moles) de anhídrido trimelítico y 30,0 (0,15 moles) de polietilenglicol de peso molecular 200 y se mantiene dicha temperatura durante 20 minutos. La solución, límpida, se solidifica con el enfriamiento. El equivalente de neutralización es de 240.

10. T. Por oxidación de los grupos terminales de hidroxilo de éter trietilenglicólico y polietilenglicol de peso molecular 400 con ácido nítrico concentrado se obtienen los ácidos dicarboxílicos U-1 y U-2.

15. U. Se prepara según "Seifen, Oele, Fette, Wachse" 101 (1975), páginas 37-41, un ácido carboxílico de la fórmula



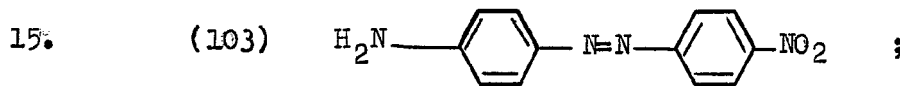
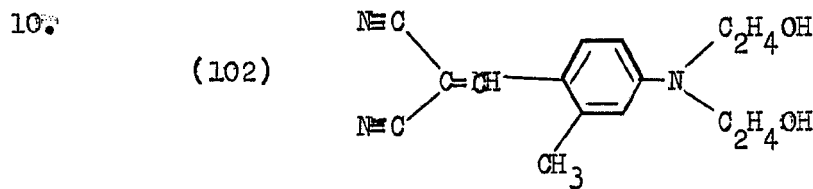
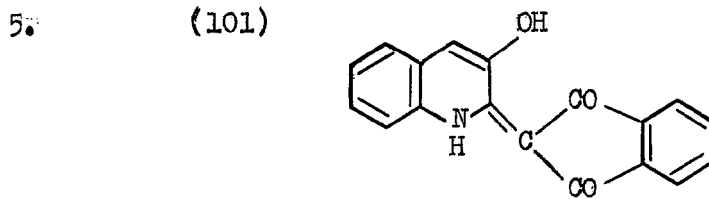
20. V. Por el método descrito en Houben-Weyl XIV/2 (1963), página 9, se prepara una policaprolactona que presenta un punto de fusión de 56 a 57° C.

Ejemplo 1

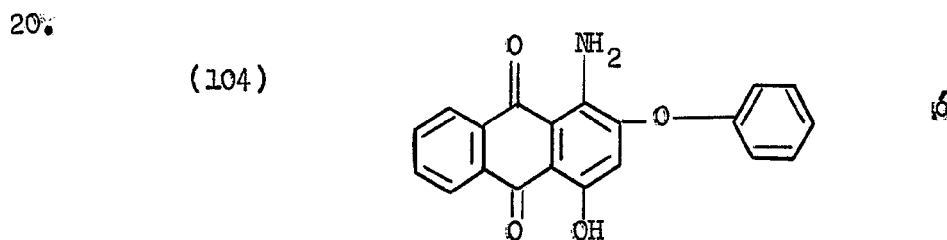
25. a) Se imprime una tira de papel por medio de tintas de imprenta que se han preparado a partir de 1 parte de colorante, 10 partes de etilcelulosa y 85 partes de una mezcla de 50 % de etanol y 50 % de metiletilcetona. La viscosidad de las tintas de imprenta se ajusta

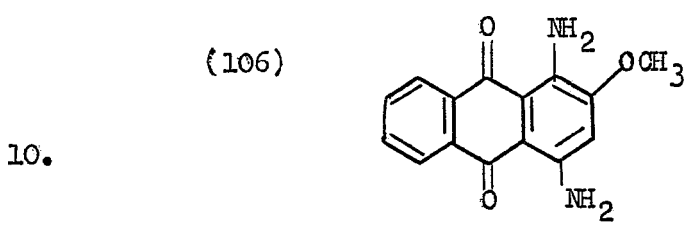
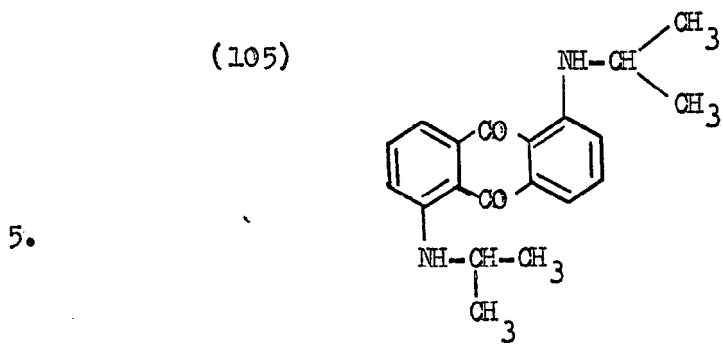
antes de la impresión valiéndose para ello de la adición de isopropanol.

Se emplean colorantes amarillos de las fórmulas

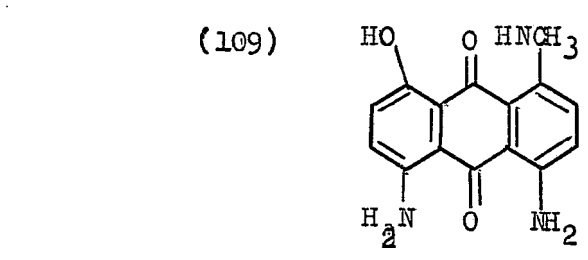
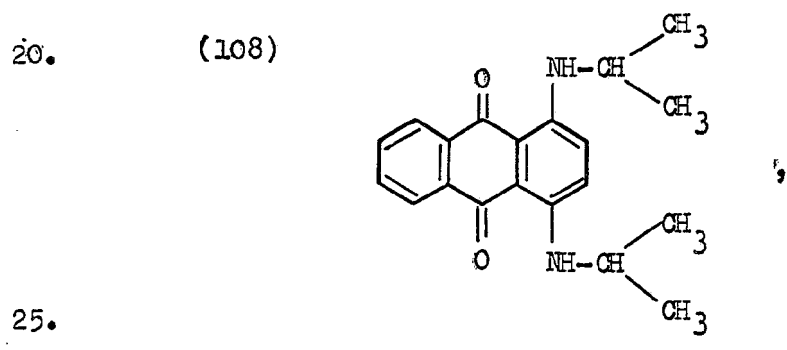
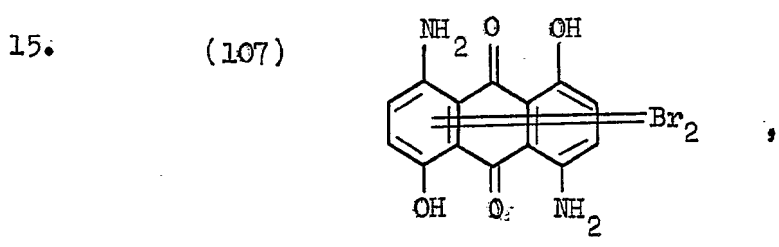


colorantes rojos de las fórmulas



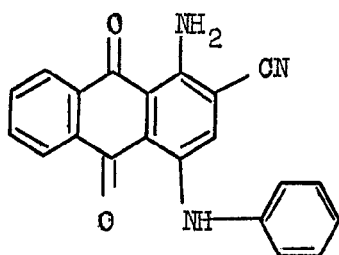


y colorantes azules de las fórmulas



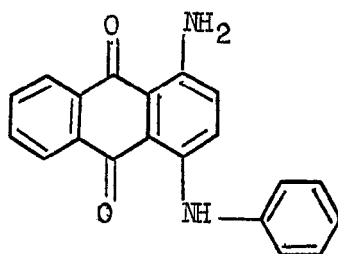
(110)

5.



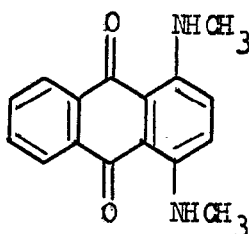
(111)

10.



(112)

15.

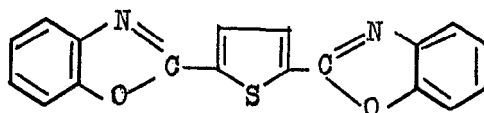


20.

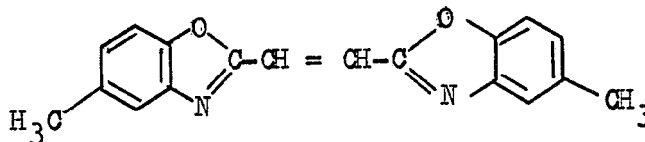
Eventualmente las tintas de imprenta pueden contener también un aclarador óptico, por ejemplo de la fórmula

(113)

25.



(114)



5. con lo cual se obtienen substrato bien aclarados.

b) Un tejido mixto de 50 % de poliéster y 50 % de algodón se impregna en el fular a la temperatura ambiente con uno de los baños expuestos a continuación, se le exprime hasta una retención de líquido de 75 % y se le seca a temperatura de 80 a 90° C.

10.

Los baños tienen la composición siguiente:

I: 50 g/litro de poliéster según la Formulación A,
100 g/litro de polietilenglicol de peso molecular
400 y

15.

10 cc/litro de amoníaco al 24 %; pH 8-8,5

II: 50 g/litro de poliéster según la Formulación B,
100 g/litro de polietilenglicol de peso molecular
400 y

10 cc/litro de amoníaco al 24 %; pH 8-8,5

20.

c) En una prensa de planchado se transfiere ahora, sin ningún olor molesto, durante 30 segundos y a 220° C el colorante de los papeles de soporte intermedio obtenidos según a) a tejido de poliéster-algodón previamente tratado según b). A continuación se lavan los tejidos respectivos durante 10 minutos y a 60° C en un baño que contiene 2 g/litro de un aducto de 15 moles de óxido de etileno a 1 mol de aceite de ricino.

25.

Se obtienen estampados que presentan impresiones perfectamente buenas hasta muy buenas y uniformes de ambas porciones de fibra y que no muestran ningún amarilleo del fondo blanco. Los estampados se distinguen además por buena resistencia al lavado y a la luz y por no tener reducida desventajosamente la resistencia al desgarro.

Ejemplo 2

Se impregna en el fular, a la temperatura del ambiente, un tejido mixto de poliéster-algodón 50/50 con un baño de la composición que a continuación se expone, hasta retención del 70 % aproximadamente del líquido, y se le seca a temperatura de 80 a 90° C.

50 g/litro de poliéster según la Formulación
A, C o D,
6 g/litro de amoníaco al 24 % y
100 g/litro de polietilenglicol de peso molecular
400;
pH 7,5 - 8,0.

En una prensa de planchado se transfieren de un soporte auxiliar (papel) los tres colorantes de las fórmulas (101), (104) y (110) al tejido previamente tratado, actuando a 220° C y en 30 segundos. Después de la transferencia se enjuaga con agua fría durante 5 minutos, se exprime hasta retención del 60 % de agua y se impregna, mojado sobre mojado, con un baño de la composición que sigue, a la temperatura del ambiente, con lo que se absorbe otro 15 % de líquido.

200 g/litro de dimetiloldihidroxietilenurea
(solución acuosa al 50 %),
2 g/litro de ácido cítrico y
2 g/litro de MgCl.6H₂O.

5. Los tejidos así aprestados se secan a 70-80° C y se condensan durante 30 minutos a 140° C. Los estampados, brillantes y de gran cundimiento, se someten a la prueba de lavado 2 de la SNV 195812/1961. El resultado se expone en la tabla que sigue.

10.

Colorante de la fórmula	Alteración del estampado (escala de grises)	Desteñimiento	
		Tejido acompañante de PES	Tejido acompañante de CO
(101)	4-5	4-5	4
(104)	4	4	4-5
(110)	4-5	4-5	5

15.

20.

Los datos numéricos son notas en una escala de 1 a 5, en la que 5 es la nota mejor y 1 la nota peor.

Ejemplo 3

25.

Se impregna en el fular a la temperatura del ambiente un tejido mixto de poliéster-celulosa 50/50 con un baño de la composición que a continuación

se expone, hasta absorción de 70 % aproximadamente del líquido, y se le seca a temperatura de 80 a 90° C.

5. 50 g/litro de poliéster según la Formulación C,
5 g/litro de amoníaco al 24 % y
100 g/litro de polietilenglicol de peso molecular
400;
pH 7,5 - 8,5

10. En una prensa de planchado se transfieren de un soporte auxiliar (papel), a 220° C y en 30 segundos, los colorantes de las fórmulas (104) y (110) al tejido previamente tratado. Después de la transferencia se enjuaga durante 5 minutos con agua fría y

15. a) se desagua hasta 45 % de retención de agua y se impregna, mojado sobre mojado, con un baño de diversos aditivos de N-metilolamida (= componente c), en el fular y hasta 10 % de absorción de líquido;
o bien
b) se seca a temperatura de 80 a 90° C y se impregna
20. en el fular, seco sobre mojado, con un baño de diversos aditivos de N-metilolamida (= componente c) hasta 55 % de absorción de líquido.

Composición de los baños:

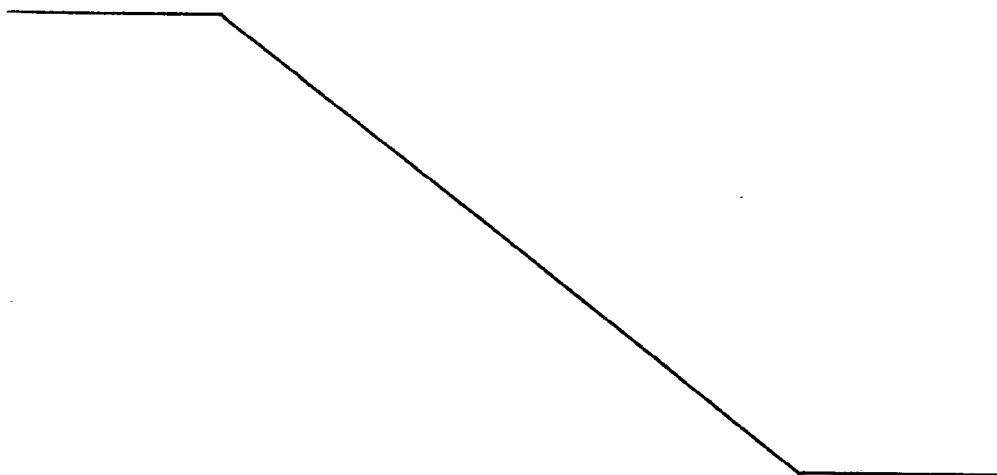
25. 100 g/litro de sustancia activa de un compuesto de N-metilolamida,
2,5 g/litro de ácido cítrico y
2,5 g/litro de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$.

Después de la impregnación, se seca a temperatura de 80 a 100° C y a continuación se condensa durante 3 minutos a 140° C.

5. De los aprestos se determina el ángulo de arrugamiento en seco y en mojado, y con los estampados se procede a la prueba de lavado 3 de la SNV 195812/1961. El resultado se expone en la tabla que sigue.

En el caso de los compuestos de N-metilol se trata de los productos siguientes:

10.	P: Eter hexamético de hexametilmelamina	100 %
	Q: 2 1/2-metiléter de pentametilmelamina	60 %
	R: Dimetiloldihidroxi-etilenurea	42 %
	S: Dimetiloldihidroxi-etilenurea eterificada con 2 a 3 moles de metanol	80 %
15.	T: Dimetilolurea y 1,3-dimetilol-4-metoxi-5,5-dimetilpropilenurea (1:1)	50 %
	U: Dimetilolurea condensada parcialmente con monoetanolamina	40 %
	V: Dimetiloletilenurea	50 %
20.	W: Dimetiloletilenurea y éter metílico de metilmelamina	50 %



Componente c)	Angulo de arrugamiento				Permanencia de la estampación después del lavado *			
	a		b		Colorante de la fórmula (104)		Colorante de la fórmula (110)	
	seco	mojado	seco	mojado	a	b	a	b
P	123	128	135	122	11	17	3	18
Q	127	101	113	103	13	18	1	12
R	123	125	123	126	12	13	5	18
S	118	125	123	125	10	10	6	18
T	118	114	117	113	16	23	15	19
U	117	113	122	127	12	12	12	13
V	121	114	121	117	18	26	3	20
W	129	122	121	110	9	15	7	13
sin tratamiento posterior	106	100			40		35	

* Se miden en el colorímetro un estampado lavado y uno no lavado y se calcula la intensidad del colorido.

Los Números indicados en la tabla expresan la pérdida calculada de intensidad relativa del color, en 8%, de un estampado lavado, en comparación con uno no lavado.

Ejemplo 4

5. A la temperatura del ambiente se impregna en el fular un tejido mixto de 50 % de poliéster y 50 % de celulosa con las preparaciones acuosas que a continuación se exponen, se exprime hasta una retención del 75 % y se seca a temperatura de 80 a 90° C.

Los baños tienen la composición siguiente:

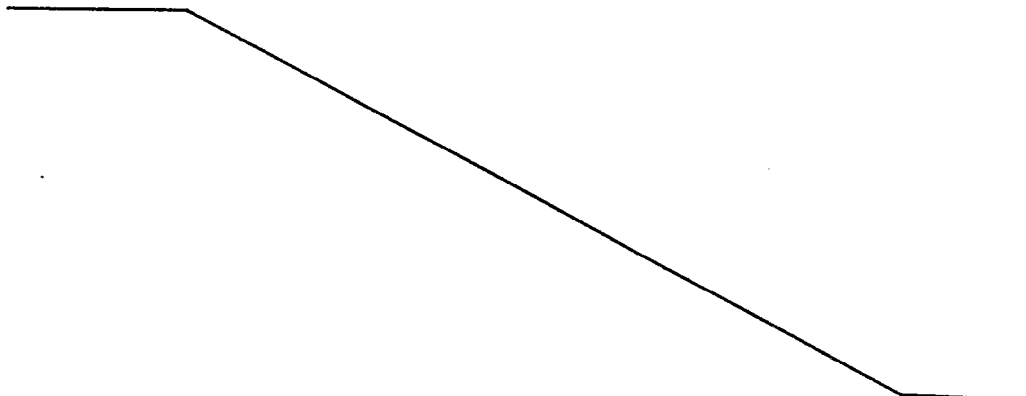
Baños a) hasta m):

10. 50 g/litro de poliéster según la Formulación A,
100 g/litro de poliol a hasta n y
5 g/litro de amoníaco al 24 %;
pH 7,5 a 8,5

15. Después de este tratamiento previo se estampa con el colorante de la fórmula (104) y se procede como en la sección c) del Ejemplo 1.

Resultados:

20. Se obtienen estampados buenos hasta muy buenos, en los que ambas porciones de fibra están estampadas uniformemente. La resistencia de los estampados al lavado se evalúa según la tabla que sigue.



Baño	Designación de los polioles	Evaluación: Resistencia de los estampados al lavado*)	
5.	a Polietilenglicol PM 300	3	
	b Polietilenglicol PM 600	4	
	c Polietilenglicol PM 1000	3	
	d Polipropilenglicol PM 425	4-5	
	e Aducto de pentaeritrita y óxido de propileno PM 400	3	
10.	f Aducto de pentaeritrita y óxido de propileno PM 600	4	
	g Aducto de sorbitol y óxido de propileno PM 700	3	
	h Aducto de etilendiamina y óxido de propileno PM 350	3	
15.	i Metoxipolipropilenglicol PM 440	4	
	k Metoxipolietilenglicol PM 425	4	
	20.	l Metoxipolietilenglicol metilado PM 440	4
		m Polietilenglicol PM 400	4
		n Dimetoxipolietilenglicol PM 445	4

25.

*) Nota 1 = mala resistencia del estampado al lavado
 Nota 5 = muy buena resistencia del estampado al lavado

Ejemplo 5

5. Para el tratamiento preliminar del tejido mixto de poliéster-celulosa (50/50) y para la transferencia térmica y el lavado consecutivo se procede tal como se ha expuesto en el Ejemplo 1. Pero en lugar de los poliésteres según las Formulaciones A y B se utilizan como componente a) otros productos, a saber, los obtenidos según las formulaciones de preparación:

10.	E-2	E-24
	E-7	M
	E-10	I-4
	E-14	I-6
	E-13	J-1

Ejemplo 6

15. A la temperatura del ambiente se impregnan en el fular tejidos mixtos de 50 % de poliéster y 50 % de celulosa con el baño que sigue, se exprime hasta 75 % de retención de líquido y se seca a temperatura de 80 a 90° C.

20. Composición del baño:

150 g/litro del componente a)
x g/litro de amoníaco al 24 % hasta pH del baño
7,5 - 8,5.

25. Para la transferencia térmica y el lavado consecutivo se procede como en el Ejemplo 1.

Todos los componentes a) preparados según las Formulaciones C a V dan resultados equivalentes a los de los poliésteres, citados en el Ejemplo 1, según las Formulaciones A y B en combinación con polietilenglicol de peso molecular 400.

-.-.-

REIVINDICACIONES

Se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones:

10. 1. Procedimiento para fabricar artículos textiles planos que contienen celulosa impresos por transferencia, caracterizado porque, en una primera fase, los citados artículos, preferentemente constituidos por fibras de celulosa, o de celulosa y poliéster, se someten a un pretratamiento, por métodos usuales de impregnación o rociado, con una solución acuosa que contiene en su composición 10 a 100 gr/l de un éster o éter ácido, portador de grupos carboxílicos, soluble en agua, y, eventualmente, 0 a 200 gr/l de un poliol provisto de, a lo menos, dos grupos hidroxilo alcohólicos, opcionalmente substituidos, y componentes para el ajuste del pH de preferencia entre 7 y 12 y, particularmente, de 7,5 a 8,5, y, los materiales así tratados, se ponen en contacto por los métodos usuales, con los soportes de transferencia, que comportan colorantes orgánicos de dispersión, tina o pigmentarios y/o aclaradores ópticos, con 20. tensión de vapor bajo presión atmosférica a 200° C de 10⁻⁵ Torr.
- 25.

manteniendo el contacto durante a lo sumo 60 segundos entre 120° y 240°C, para, finalmente, someter el material estampado eventualmente a la acción química de un agente de reticulación en proporción de 1 a 20% en peso respecto al material textil, el cual se fija con 0,1 a 5% en peso de un catalizador, aplicado en proceso de mojado, húmedo ó termofijación por tratamiento térmico entre 100° y 150°C, en este último caso sin secado intermedio entre la estampación y el eventual tratamiento con agente reticulante.

10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por seleccionarse para el tratamiento de la primera fase, en calidad de componente éster ó éter ácido carboxílico, soluble en agua, un compuesto de la fórmula general



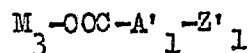
en la que

Z significa hidroxilo, acilo, alcoxilo, $-NH_2$ o $-COO-M_2$,

20. M_1 y M_2 significan cada uno hidrógeno, metal alcalino o amonio, eventualmente substituido, y

A significa un radical divalente alifático, aromático o alifaticoaromático.

25. 3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por preferirse, en calidad del citado componente eter o éster carboxílico un compuesto de la fórmula



en la que

- Z'₁ significa hidroxilo, alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono, acilo con 1 a 22 átomos de carbono, -NH₂ o -COO-M₄,
- 5. M₃ y M₄ significan cada uno hidrógeno, metal alcalino o amonio y
- A'₁ significa un radical divalente alifático o alifáticoaromático, interrumpido por puentes de éter y/o de éster y eventualmente por puentes de carbonamida.
- 10.

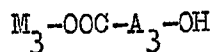
4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque más especialmente se prefiere en calidad del citado componente el pretratamiento en el puesto de la fórmula



en la que

- A₂ es un radical de polialquilenglicol o el radical de un poliéster alifático o alifáticoaromático a base de un ácido dicarboxílico y un diol y
- 20. M₃ y M₄ tienen el mismo significado que en la reivindicación 3.

5. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque también se prefiere como componente éster o éter carboxílico en el pretratamiento un compuesto de la fórmula

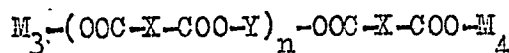


en la que

5. A_3 significa un radical de polialquilenglicol, eventualmente ligado por un grupo acílico a M_3-COO- , o el radical de un poliéster alifático a base de un ácido hidroxicarboxílico y

M_3 y M_4 tienen el mismo significado que en la reivindicación 3.

10. 6. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque también especialmente se prefiere como componente éster o éter carboxílico de pretratamiento un compuesto de la fórmula



en la que

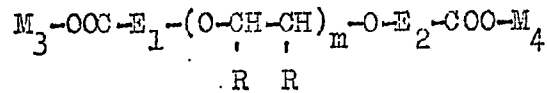
15. X significa alquileo o alquenileno con 8 átomos de carbono a lo sumo o bien fenileno,

20. Y significa alquileo, alquilideno, alquili-dina o alquilenoxialquileo con 8 átomos de carbono a lo sumo en cada caso

n significa un número entero por valor de 1 a 12 y

M_3 y M_4 tienen el mismo significado que en la reivindicación 3.

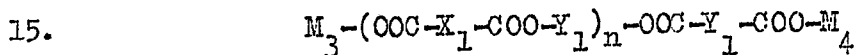
25. 7. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado en que, igualmente para la realización del pretratamiento se prefiere un compuesto éster ó éter carboxílico de la fórmula



en la que

5. E_1 y E_2 significa cada uno alquileo con 2 a 4 átomos de carbono,
- R significa hidrógeno o bien uno de los dos símbolos R significa metilo,
- m significa un número entero por valor de 1 a 8 y
10. M_3 y M_4 tienen el mismo significado que en la reivindicación 3.

8. Procedimiento, según la reivindicación 6, caracterizado porque particularmente se emple para dicho tratamiento un compuesto de la fórmula

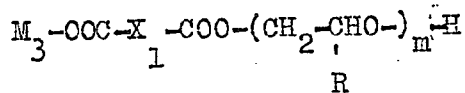


en la que

- X_1 significa alquileo con 2 a 6 átomos de carbono o vinileno o fenileno,
- Y_1 significa alquileo con 2 a 6 átomos de carbono,
20. M_3 y M_4 tienen el mismo significado que en la reivindicación 3 y
- n tiene el mismo significado que en la reivindicación 4.

25. 9. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque de un modo particular se emplea éster ó éter carboxílico en el pretratamiento un compues-

to de la fórmula



en la que

5. X_1 tiene el mismo significado que en la reivindicación 7,
- m tiene el mismo significado que en la reivindicación 6, y
- M_3 tiene el mismo significado que en la reivindicación 3.
10. 10. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en su realización se selecciona en calidad de componente poliol en el pretratamiento alcan-dioles con 2 a 10 átomos de carbono, polialquilenglicoles con 2 a 4 átomos de carbono por radical alquilénico y
15. peso molecular medio de 200 a 1300, éteres de tales polial- quilenglicoles con fenoles o alcoholes, eventualmente subs- tituidos, de 1 a 20, y preferentemente 1 a 4, átomos de carbono, ésteres de tales polialquilenglicoles con áci- dos monocarboxílicos, o preferentemente dicarboxílicos,
20. de 20, y en particular 2 a 4, átomos de carbono a lo sú- mo, aductos de óxidos de alquileo de 2 a 4 átomos de car- bono a polialcoholes de 3 a 6 átomos de carbono o produc- tos de adición a base de óxidos de alquileo diversos con 2 a 4 átomos de carbono.
25. 11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque para el pretratamiento como compo-

nente polioliol se prefiere un poliaducto, eventualmente eterificado con un alcanol de 1 a 4 átomos de carbono, a base de óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno y/o óxido de 1,4-butileno.

5. 12. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por preferirse como agente de reticulación en el tratamiento final del material estampado un precon- densado aminoplástico.

10. 13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque más especialmente como agente de reticulación se elige una metilolmelamina, una metilolurea, una metilolurea cíclica o sus éteres solubles en agua.

15. 14. Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque se emplea particularmente como agente de reticulación para el tratamiento final citado del material estampado la dimetiloldihidroxi-etilenurea.

15. 15. Procedimiento para fabricar artículos texti- les planos que contienen celulosa impresos por transferen- cia.

20. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 53 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 13 Octubre de 1977

p. a.

p. p. JAIME ISERN

p. p.

Firmado: JOSE F. NIETO