

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

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

19. ES	21. NUMERO	400135	20. AI
	22. FECHA DE PRESENTACION	18 ENE. 1978	

466,135

PATENTE DE INVENCION

30. PRIORIDADES:	32. FECHA	33. PAIS
31. NUMERO		
77-01515	20-1-1.977	FRANCIA

47. FECHA DE PUBLICIDAD	51. CLASIFICACION INTERNACIONAL	62. PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C09B, C09D	

54. TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE SOLUCIONES DE COLORANTES SUBLIMABLES PARTICULARMENTE PARA LA FABRICACION DE TINTAS ESPECIALES PARA MARCA DORES Y ESTILOGRAFICAS DE FIELTRO.

71. SOLICITANTE (S)
DOLLFUS-MIEG ET CIE., S.A.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
PARIS (FRANCIA) - 86 Bd. de Sébastopol

72. INVENTOR (ES)
GEORGES CUVELIER

73. TITULAR (ES)

74. REPRESENTANTE
D. CARLOS FERNANDEZ CANDELAS.

El presente invento se refiere a un procedimiento de obtención de soluciones de colorantes dispersados sublimables y a la realización, a partir de estas soluciones, de tinturas especiales con vistas a la fabricación de marcadores o estilográficas de fieltro que nos permitan decorar mediante traslado en caliente con la ayuda de ciertas materias sintéticas, telas tejidas o no, o tricotadas o bien con capas o películas.

La utilización de colorantes sublimables para la tinta o impresión que se denomina por traslado en caliente o por sublimación, tal y como ha quedado descrita en las patentes francesas núms. 1.223.330 y 1.334.829 constituye una transformación bien conocida. Las soluciones de colorantes sublimables que sirven de base para la realización de tinturas especiales, de acuerdo con este invento, se diferencian de las soluciones hasta ahora conocidas en que los colorantes empleados se adaptan al procedimiento de tintado o de impresión por traslado o por sublimación de las materias mencionadas con anterioridad.

Se sabe que la impresión por traslado se realiza imprimiendo, con un medio adecuado, un soporte plano provisional que no tenga afinidad hacia los colorantes sublimables, poniendo, a continuación, en contacto el soporte con el tejido y calentando después en seco el conjunto resultante a una temperatura que fluctúe entre los 120 y los 250 grados

centígrados, con lo cual el colorante se sublima o se des-  
plaza y, posteriormente, se disuelve en la materia sintéti-  
ca.

Los soportes provisionales que no tienen ninguna o  
5 muy pequeña afinidad para con los colorantes sublimables  
son, por lo general, papeles de celulosa más o menos pura,  
soportes no tejidos a base de celulosa, películas de celu-  
losa y hojas metálicas en aluminio o en otro metal.

Como materias sintéticas que se pueden colorear por  
10 traslado, o por sublimación, con la ayuda de colorantes su-  
blimables se pueden citar el acetato secundario de celulo-  
sa, el triacetato de celulosa y, con una generalidad aún  
mayor, los esteres de celulosa, los poliesteres, las polia-  
midas, los polímeros o copolímeros acrílicos o metacrílicos  
15 o bien las mezclas de estas materias naturales siempre que  
estas últimas se encuentren en proporción minoritaria, o  
cuando hayan sido tratadas especialmente para adaptarse a  
los colorantes sublimables.

El término "colorantes sublimables" que hasta ahora  
20 se viene utilizando se refiere a los colorantes que nos per-  
miten lograr una limpieza importante cuando se les somete  
a una prueba para conocer las características esenciales de  
acuerdo con la definición que se contiene en la Norma Fran-  
cesa, NF - G 07 - 063 del mes de Noviembre de 1.972: Método  
25 de determinación de la solidez al calor seco (con exclusión

del planchado). Según esta norma, el material coloreado que se coloca entre dos tejidos blancos de los cuales uno está confeccionado en poliéster, salvo estipulación en contrario, se pone en un contacto hermético durante 30 segundos y bajo una presión de  $4 \text{ k Pa} \pm 0,2 \text{ k Pa}$ , con algunos toques o placas que sean calefactantes y que se encuentran mantenidos a unas temperaturas dadas y situadas entre los  $150^\circ \text{ C} \pm 2^\circ \text{ C}$  y  $210^\circ \text{ C} \pm 2^\circ \text{ C}$ . La norma NF G 07 - 063 se encuentra en concordancia técnica con la recomendación ISO/R 105/IV - 1.968, segunda parte modificada por la Enmienda ISO/R 105/IV/A<sub>1</sub> del año 1.972.

Dentro del marco de este invento se pueden utilizar los colorantes sublimables que responden positivamente a esta prueba siempre que se observen tiempos de puesta en contacto que queden comprendidos entre los diez segundos y un minuto y que se mantengan presiones comprendidas entre  $2 \text{ k Pa}$  y  $40 \text{ k Pa}$ .

El hecho que el colorante sublime o se desplace en el sentido físico del término o bien se desplace en el interior del tejido bajo una forma que no sea la gaseosa, no adquiere una importancia esencial. Lo fundamental es que el colorante pueda pasar de un sustrato a otro y que tinte sólidamente a éste último.

Los colorantes sublimables más adecuados son los que corresponden, en general, a aquellos que se vienen denomi-

nando "dispersados" o "plastosolubles" que han sido clasifi-  
cados en el "Indice de Color" que fue editado en el año 1956  
por la "Society of Dyers and Colourists" (Sociedad de tinto-  
reros y coloreadores) y que constan bajo la rubrica "Disper-  
5 se Dyes" (Tintes dispersados). Por regla general, química-  
mente, estos colorantes forman parte de una de las clases  
siguientes:

- Antraquinónicos
- Azóicos
- 10 -Quinofalones
- Nitro-arilaminas
- Esterfílicos.

Quede bien entendido que tanto en esta descripción,  
como en las reivindicaciones que se mencionarán a continua-  
15 ción y, salvo indicación expresa en contrario, se trata de  
sustancias colorantes puras sin adición alguna de ningún  
agente auxiliar.

La Sociedad Anónima Productos Químicos Uguine Kuhlmann  
(P.C.U.K.) ha clasificado los colorantes dispersados subli-  
20 mables en cuatro clases (A.B.C.D.) en función de sus curvas  
de sublimación sobre el poliéster.

Estas clases corresponden a:

Clase A: máximo de rendimiento a una temperatura infe-  
rior a 200 grados centígrados

25 Clase B: máximo de rendimiento a una temperatura de

200 a 210 grados centígrados

Clase C: máximo de rendimiento a una temperatura de  
210 a 225 grados centígrados

Clase D: máximo de rendimiento a una temperatura su-  
5 perior a 225 grados centígrados.

Con el término "rendimiento" queremos dar a entender  
aquí la intensidad visual del colorante que se desplaza en  
el interior del soporte definitivo.

Dentro del ámbito del invento, para la realización  
10 de tinturas destinadas a marcadores y a estilográficas de  
fieltro se preferirán los colorantes dispersados de las  
clases B y C para evitar la heterogeneidad que suele ocurrir  
con ocasión de los traslados.

No obstante, como su nombre indica, los colorantes  
15 dispersados son insolubles o muy poco solubles en el agua  
y en la mayor parte de los disolventes usuales. Además las  
tinturas habitualmente utilizadas son aquellas que están  
constituídas por dispersiones de partículas finas de los  
colorantes en un medio en el que resultan ser insolubles.

20 Esto necesita la presencia de trituras de larga dura-  
ción y de manejo muy delicado; pero incluso en estas condi-  
ciones, las tinturas citadas no pueden ser utilizadas en  
los marcadores o en las estilográficas de fieltro puesto  
que este fieltro resulta colmatado con mucha rapidez por  
25 la aparición de una tintura espesa de colorantes. Además

la muñequilla de los estampados fibrosos, que sirven como depósito, refuerza todavía más esta acción segregadora de las partículas del colorante. En las estilográficas a pluma se producen sedimentaciones y taponamientos lo cual implica la presencia de dificultades de empleo y de ciertas variaciones de la concentración en el colorante en el transcurso de su uso.

Finalmente, en las dispersiones, el colorante se encuentra en un estado cristalino diferente de aquel en el cual se encuentra cuando está disuelto en la materia sintética, lo que aporta, como consecuencia, que el color del soporte provisional sea muy diferente del que se lograría obtener después del traslado. Se puede, pues, tropezar con grandes dificultades en la fase de muestreo.

En una solicitud de patente de invención anterior, la peticionaria ya había propuesto la utilización de una solución de colorantes dispersados, en la cual el disolvente estaría constituido, por lo menos, de una sustancia orgánica líquida que posea por lo menos una función cetona y/o, por lo menos también un derivado del etileno-glicol que, a su vez, posea por lo menos, una función éter, teniendo estos líquidos en caso de mezcla, puntos de ebullición diferentes, comprendiendo además el disolvente en el caso que se desee una intensidad disolvente más elevada hasta una proporción de alrededor de un 30% en volumen de un éter

de dietileno glicol, de un ester del ácido salicílico, de alcohol bencílico, de aldehído benzóico o de una mezcla de por lo menos, dos de estos disolventes, Sin embargo, las proporciones de estos disolventes en las mezclas son de muy delicada regulación en función del número, de la naturaleza y de la concentración de los colorantes utilizados, así como de la duración del almacenaje, su velocidad de secado deseado, etc...

El presente invento tiene por objeto remediar estos inconvenientes y se refiere a este efecto de las soluciones de colorantes caracterizados porque el disolvente está constituido, por lo menos, por un hidrocarburo alifático que posea de 1 a 3 átomos de carbono y en el cual, por lo menos, un átomo de hidrógeno sea sustituido por un átomo de cloro, adicionado de hexametilfosforotriamida y en una cantidad comprendida entre un 2 y un 10% de peso.

El invento se refiere, igualmente, a tinturas para marcadores y para estilográficas de fieltro, caracterizadas porque han sido obtenidas por incorporación de aglutinantes solubles en las soluciones definidas anteriormente.

Se ha descubierto que los hidrocarburos clorados que cuentan con débil poder disolvente del orden de 2 a 5 gramos por litro, al contrario de lo que sucede con los colorantes dispersados, muestran claramente como este poder de disolución puede aumentar de modo considerable hasta que llega a

alcanzar valores de 20 gramos por litro y aún 30 gramos por litro e incluso hasta los 80 gramos por litro para determinados colorantes dispersados cuando llega a añadirseles de un 2 a un 10% en peso y, de modo preferente, de un 3 a un 5 6% de hexametilfosforotriamida.

Se ha podido comprobar que a pesar de su elevado punto de ebullición (de 98 a 100 grados centígrados bajo una presión de 8 milibares) el hexametilfosforotriamida con la condición de que su proporcionalidad en la mezcla no sobrepase nunca el 10%, se encuentra absorbido por el soporte y no provoca ni la difusión de la tintura ni de las aureolas ni tampoco el efecto de "papel graso".

Entre los hidrocarburos clorados se han seleccionado teniendo en cuenta su poder disolvente, su precio, y su punto de ebullición:

	El cloruro de metileno	Ebullición	39,8°C
	El cloroformo	"	61,2°C
	El tetracloruro de carbono	"	76,7°C
	El 1,1,1-Tricloroetano	"	74,1°C
20	El dicloroetano simétrico	"	83,5°C
	El tricloroetileno	"	87,1°C
	El percloroetileno	"	121,0°C
	El 1,2,3,-tricloropropano	"	156,0°C

El color de las soluciones de colorantes como quedan definidos más arriba es próximo al color que se obtiene des-

pues del traslado al contrario de lo que sucede con las suspensiones. Un medio que permite conocer aproximadamente el color despues de efectuar el traslado consiste en dar un toque a un papel y conservarle entre dos placas de vidrio para evitar la evaporación de los disolventes. El color permanece próximo al color real siempre que el colorante continúe en estado de solución.

Además, puede ser ventajoso utilizar mezclas de solventes clorados con puntos de ebullición diferentes. Se evita de este modo que los fieltros se sequen demasiado rápidamente cuando quedan al descubierto. Por el contrario, si la mezcla contiene un disolvente demasiado volátil, es decir, que disponga de un punto de ebullición inferior a alrededor de los 90 grados centígrados se evitan las mermas o el efecto de papel graso, y además los vapores pueden volver a impregnar los fieltros cuando se ha secado demasiado, a consecuencia de una permanencia accidental al descubierto.

Por otra parte no resulta necesario tener que añadir un aglutinante para poder utilizar la tintura en los marcadores o en las estilográficas de fieltro. No obstante, si se quiere asegurar un buen comportamiento del colorante sobre ciertos soportes provisionales tales como las hojas metálicas o las capas o películas y evitar el empolvamiento en seco, se podrá utilizar con ventaja algún aglutinante. Es evidente que este aglutinante deberá ser soluble en las

mezclas de los disolventes utilizados. Por otra parte, no deberá tener un poder de retención elevado para los colorantes dispersados, en otras palabras, no deberá presentar mas que una débil afinidad hacia estos últimos y será ventajoso que este aglutinante no sea fusible o que no tenga una temperatura de aglutinación superior a la temperatura de traslado. Además, en el caso de las tinturas para marcadores o para estilográficas de fieltro, no será preciso que el aglutinante aumente demasiado la viscosidad de la mezcla; es de desear, para poder lograr un consumo normal a través del fieltro que la viscosidad de la disolución continúe siendo inferior a 20 centistokes. Esto se podrá conseguir utilizando algunos aglutinantes de bajo peso molecular y variando la cantidad de aglutinante añadido.

15           Se ha descubierto que los aglutinantes siguientes cuentan con propiedades enteramente satisfactorias. Se trata de:

20           La etilcelulosa, con preferencia dotada de un fuerte grado de sustitución y con una viscosidad baja, tales como las etilcelulosas N4, N7, N10 o T10 fabricadas por la sociedad Hércules;

          El acetopropionato de celulosa tal como el CAP 504 OZ de la sociedad Eastman Chemical Int;

25           La etilhidroxietylcelulosa tal como la EHEC 75 de la sociedad Hércules;

Los cauchos clorados o los polipropilenos clorados  
tales como el Parlon S o el Parlon P de la sociedad Hércules;

La colofan y sus derivados.

La nitrocelulosa.

5 En los marcadores y en las estilográficas de fieltro,  
las diversas partes constitutivas deben permanecer inertes  
ante las mezclas empleadas. Se ha comprobado que las consis-  
tencias, los sombreros y los tapones realizados en metal, en  
polipropileno, en resinas aminoplásticas o en resinas feno-  
10 plásticas ofrecen una buena resistencia a los disolventes uti-  
lizados y no son teñidos por las disoluciones de colorantes  
dispersados. Las puntillas o fieltros realizados con fieltros  
de lana en fibras de polietileno, de poliéster o de  
poliamidas aglomeradas ofrecen una buena resistencia. Las  
15 muñequillas de estampados de recepción también se pueden  
realizar ventajosamente con fieltros de lana, con fieltros  
de algodón trabajados con aguja, con viscosa, con fibras  
celulósicas en estado puro o en estado de mezcla; pueden es-  
tar constituidas por rodillos de papel rellenos, mechas de  
20 algodón, de viscosa, de lana, de lino, estando estas mechas  
y rodillos eventualmente enfundadas con un relleno de polie-  
tileno o de celofan.

Por lo que se refiere a los colorantes dispersados  
se pueden utilizar todas las marcas comerciales de coloran-  
25 tes dispersos para ser trasladados bajo la forma de prepara

ción en polvo (anhidro) mediante un medio disolvente. Se pueden citar las siguientes marcas comerciales que han sido comprobadas:

- 5                   Catulia<sup>R</sup> polvo de la fábrica Productos Químicos Ugi-  
                  ne Kuhlmann
- Transforon U<sup>R</sup> de la casa Sandoz, S.A.
- Resiren T<sup>R</sup> de la Sociedad Bayer
- Intratherm<sup>R</sup> de la Sociedad Crompton and Knowles In-  
                  ternational
- 10                  Dispensol T P<sup>R</sup> de Imperial Chemical Industries Ltd.

                  Como el número de colorantes disponibles es limitado, los diferentes colores de las tinturas deseados se pueden obtener por mezclas de las disoluciones de los colorantes que sirven de base. Para hacer ésto se puede operar con toda fa-  
15                  cilidad con un método de tricromía.

                  El invento se describe con más detalle en los ejemplos que en modo alguno son limitativos que se describen a continuación y en los cuales los porcentajes de hexametilfosforotriamida se entienden en peso en relación con los  
20                  demás disolventes presentes.

#### Ejemplo 1

                  Con el fin de determinar la solubilidad se disuelve el colorante dispersado Azul Catulia R<sup>R</sup> (P.C.U.K.) en percloro etileno e igualmente en mezclas de percloro-etileno y  
25                  hexametilfosforotriamida con diferentes porcentajes de peso

de este último producto. Nos encontramos con las solubili-  
des siguientes:

Percloro-etileno puro: solubilidad 3,1 g/l

Percloro-etileno +3 % de hexametilfosforotriamida:  
solubilidad 10 g/l.

Percloro-etileno +5 % de hexametilfosforotriamida:  
solubilidad 22 g/l

Percloro-etileno +10% de hexametilfosforotriamida:  
solubilidad 8 g/l

10 Se ve que la adición de un 5% de hexametilfosforo-  
triamida aumenta de una manera muy considerable las posibi-  
lidades de disolución del Azul Catulia R en el percloro-eti-  
leno.

#### Ejemplo 2

15 Con el fin de determinar su solubilidad se disuelven  
cada uno de los colorantes dispersados Azul Catulia R y Vio-  
leta Catulia R en las mezclas obtenidas por la adición cada  
vez de un 5% de peso de hexametilfosforotriamida (denomina-  
da de ahora en adelante hexametapol) a respectivamente el  
20 cloruro de metileno, el cloroformo, el tetracloruro de car-  
bono, el tricloroetileno, y el percloro-etileno.

Nos encontramos en este caso con las solubilidades  
siguientes:

---

Mezcla de los disolventes	Solubilidad g/l	
	Azul Catulia R	Violeta Catulia R
Cloruro de metileno + 5% de hexametapól	25	22
Cloroformo + 5% de hexametapól	49	50
Tetracoloruro de carbono + 5% de hexametapól		22
Tricloro-etileno + 5% de hexametapól	32	33
Percloro-etileno + 5% de hexametapól	22	12

Se inyectan las soluciones obtenidas después de la filtración en los marcadores constituidos por una estructura consistente, por una estructura en forma de sombrero en propileno, por un depósito en papel colmatado, por una puntilla en fibras de nylon aglomeradas. Los marcadores así obtenidos permiten ejecutar diferentes dibujos sobre un papel tipo couché. Tras haber sido secados estos dibujos proporcionan muy buenos traslados sobre un tejido de poliéster efectuándose el citado traslado sobre una prensa a 200 grados centígrados durante 30 segundos.

### Ejemplo 3

Se disuelve en una mezcla de percloroetileno y de un 5% de hexametapol, determinados colorantes dispersados de la marca Catulia. En este ejemplo nos encontraremos con las solubilidades siguientes:

Colorante	Solubilidad en g/l
Amarillo Catulia 2 J	53
Amarillo Catulia 2 R	63
Naranja Catulia 2 R	85
Rojo Catulia B	22
Rojo Catulia 2 B	50
Violeta Catulia R	12
Azul Catulia 2 R	35
Azul Catulia R	22
Azul Catulia B	32

Tras haber efectuado la filtración se añade a estas soluciones un 3% de peso de etilcelulosa N 4 de la sociedad Hércules. Se inyectan las tinturas obtenidas en las estilográficas de fieltro con estructuras de aluminio, con estructuras en forma de sombrero de polipropileno, con depósitos de fibras celulósicas y con puntillas de fibras de polietileno aglomeradas. La tendencia al envejecimiento de estas estilográficas es muy aceptable y nos permiten obtener sobre papel tipo couché, o sobre papel de calco, dibujos con trazado claro y sin rebabas. Se obtienen matices muy consistentes después de realizar el traslado a una temperatura de 200 grados centígrados durante 30 segundos a un tejido de poliéster.

#### Ejemplo 4

En una mezcla de 100 miligramos de tricloroetileno más un 5% de hexametapol se disuelven 3 gramos del aglomerante CAP 504 - 02 de la sociedad Eastman Chemical International, después:

3,5 g de Azul Transforon U-2R (C.I. Azul disperso 19)

1,4 g de Naranja Transforon U-RL (C.I. Naranja disperso 25)

0,12 g de Amarillo Transforon U-2GL (C.I. Amarillo disperso 3)

Así se obtiene, tras haber efectuado la filtración bajo presión, una tintura que, inyectada en un marcador

de fieltro similar a los descritos en el ejemplo 2, permite realizar sobre papel tipo couché, dibujos que se trasladan en color negro sobre un soporte de poliéster.

#### Ejemplo 5

5 Se disuelve en 100 miligramos de una mezcla de percloro-etileno y un 5% de hexametapol, 3 gramos de etilcelulosa N 4 de la sociedad Hércules, después:

2,5 g de Naranja Catulia 2 R

2,5 g de Azul Catulia 2 R

10 Una vez que se ha efectuado la filtración bajo presión se obtiene una tintura que, inyectada en una estilográfica de fieltro, permite realizar dibujos sobre papel del tipo couché o sobre una película de aluminio, trasladando en color castaño profundo una materia transferible a un soporte de tejido de poliéster.

15

#### Ejemplo 6

Se disuelve en una mezcla compuesta de una parte en volumen de tricloro-etileno, una parte en volumen de percloro-etileno y un 6% de hexametapol, junto con un 2% en peso (en relación con los componentes precedentes) de etilcelulosa N 4 de la sociedad Hércules y además después:

20

6 g de Azul Catulia 2 R

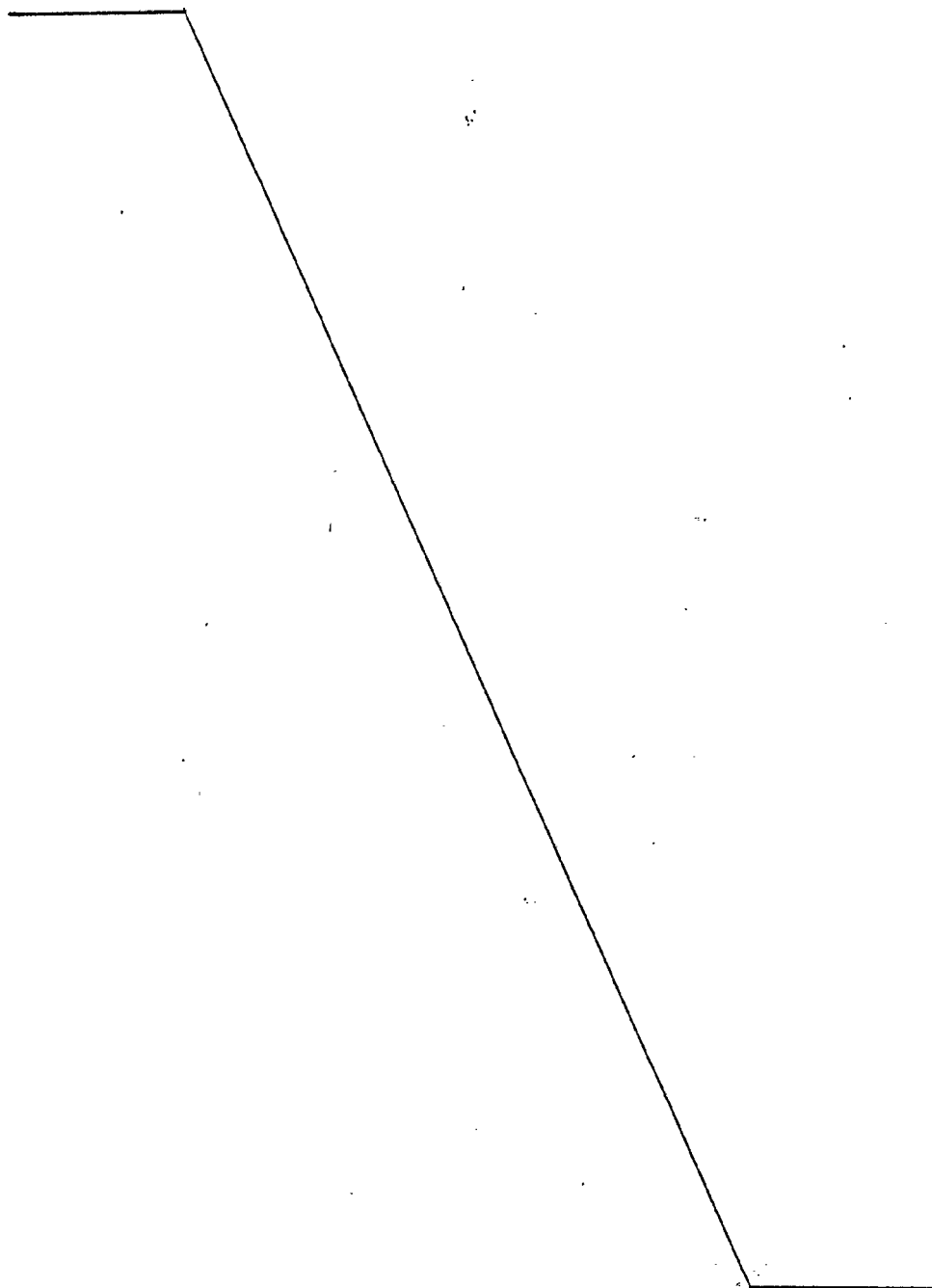
2 g de Azul Catulia B

3 g de Naranja Catulia 2 R.

25

Una vez que se haya efectuado la filtración bajo pre-

sión se obtiene una tintura que, inyectada en una estilográfica de fieltro, permite realizar dibujos dotados de un color negro profundo sobre un tejido de poliéster a partir de papel de calco que actúa como soporte intermedio.



## REIVINDICACIONES

1ª.- Procedimiento de obtención de soluciones colorantes sublimables particularmente para la fabricación de tintas especiales para marcadores o estilográficas de fieltro, caracterizado porque el disolvente utilizable es por lo menos un hidrocarburo alifático que posee de uno a tres átomos de carbono en el cual por lo menos un átomo de hidrógeno queda sustituido por uno de cloro al cual se le ha añadido hexametilfosforotriamida en una cantidad comprendida entre un 2 y un 10% de peso.

2ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque los hidrocarburos alifáticos clorados se escogen entre el cloruro de metileno, el cloroformo, el tetracloruro de carbono, el 1,1,1,- tricloro-etano, el dicloro-etano simétrico, el tricloro-etileno, el percloro etileno, y el 1,2,3,- tricloropropano.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque los colorantes se escogen entre aquellos que cuenten con una temperatura de sublimación comprendida entre los 150 y los 225 grados centígrados.

4ª.- PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE SOLUCIONES COLORAN

**TES SUBLINABLES PARTICULARMENTE PARA LA FABRICACION DE TINTAS  
ESPECIALES PARA MARCADORES O ESTILOGRAFICAS DE FIELTRO.**

Todo conforme se describe en la presente memoria que  
consta de VEINTE HOJAS mecanografiadas y foliadas por una  
5 sola cara.

Madrid, 18 de Enero de 1.978  
CARLOS FERNANDEZ CANDELAS  
P. P.

