

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

19 ES	11 NUMERO	10 A1
	21	
	22 FECHA DE PRESENTACION	
		31-5-78

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
807.116	16-6-77	EE.UU.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	D 06 P	

64 TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA IMPRIMIR POR TRANSFERENCIA DE CALOR TELAS TEXTILES"

71 SOLICITANTE (S)
CROMPTON & KNOWLES CORPORATION
File: P-1080-Spain

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
345 Park Avenue, Nueva York, Nueva York, Estados Unidos de América

72 INVENTOR (ES)
Russell I. Steiner

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ
(P.- 69.158)

1 La presente invención se refiere a un procedimien-
to perfeccionado para la impresión por transferencia térmica
de telas textiles, en el que se hace uso de hojas de trans-
ferencia que son útiles en la impresión por transferencia
5 térmica de telas textiles y que llevan aplicada una tinta
que es útil en la preparación de tales hojas de transferen-
cia.

 Antes de ahora se han usado diversas técnicas bien
conocidas (tales como transferencia en fundido y transferen-
10 cia en húmedo) para producir impresiones por transferencia,
pero no se habían utilizado ampliamente en operaciones co-
merciales de impresión de telas. En los últimos años 1950
la sociedad francesa Filatures Prouvost Masurel et Cie fué
la primera en el desarrollo de un procedimiento de impresión
15 por transferencia en seco, denominado indistintamente pro-
cedimiento en fase vapor, procedimiento por calor húmedo
o procedimiento de sublimación; el uso de este procedimien-
to se encuentra en una etapa de crecimiento continuado rá-
pido, y está descrito en más detalle en la bibliografía y
20 patentes publicadas; p.ej. la memoria descriptiva de la
patente británica nº 1.189.026 expone una realización tem-
prana del procedimiento.

 En la presente solicitud de patente se usarán de
forma intercambiable los términos "procedimiento de trans-
25 ferencia térmica" y "procedimiento de transferencia por ca-
lor", pero solo se referirán al procedimiento de sublima-
ción o en fase vapor para imprimir o teñir telas textiles
sintéticas, donde los textiles se colorean con colorantes
insolubles en agua que experimentan sublimación a tempera-
30 turas menores que aquéllas a las que se perjudica la inte-

5 gridad física del textil. La tinción o impresión se efectúan imprimiendo previamente un sustrato (usualmente papel o una hoja de material no textil) según una pauta sobre toda la superficie o discontinua, con una tinta que contiene el colorante susceptible de sublimación. El sustrato previamente impreso y el textil a teñir o imprimir se ponen en contacto bajo condiciones controladas de tiempo, temperatura y presión, con lo que se hace que el tinte sobre el sustrato se sublime o vaporice sobre la superficie de la tela, para penetrar en las fibras y ser retenido en ellas. Luego se separan el sustrato y el textil teñido o impreso.

10 No todos los colorantes insolubles en agua, que experimentan sublimación en el intervalo de funcionamiento del procedimiento de transferencia térmica, son útiles en tal procedimiento, ya que no poseen ni presentan necesariamente también otras propiedades de comportamiento que permiten su utilización en operaciones comerciales de impresión por transferencia térmica.

15 Por tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento mejorado de impresión por transferencia térmica, para comunicar un efecto de pauta amarilla brillante, transparente, a textiles de poliéster, nylon y acrílicos que presentan una resistencia mecánica de susadamente buena, solidez a la luz, y propiedades de transferencia y acumulación de tinción.

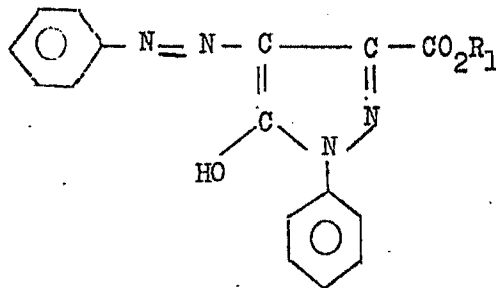
20 Otro objeto de la presente invención es proporcionar unas hojas mejoradas de transferencia térmica, para uso en el procedimiento mejorado de transferencia térmica antes mencionado.

25 Aún otro objeto de la invención es proporcionar

tintas de imprimir que son útiles para preparar las hojas de transferencia antes mencionadas.

Otros objetos y ventajas de la invención serán evidentes por la descripción que sigue y los ejemplos adjuntos.

Los objetos y ventajas de la presente invención se consiguen por uso de al menos un compuesto que tiene la estructura



(donde R_1 es alcoholo inferior, especialmente metilo, etilo y propilo), como tinte susceptible de sublimación, para producir efectos de pauta de transferencia térmica sobre fibras textiles de poliéster, nylon y acrílicas; por hojas de transferencia que llevan una película de tinta seca adaptada para impresión por transferencia térmica, que contiene al menos uno de tales tintes de pirazolona; por preparaciones de tinta para aplicaciones de impresión por transferencia térmica, que contienen al menos uno de tales tintes de pirazolona; y por las telas impresas así producidas.

Tal como aquí se usan, se considerará en lo sucesivo que los siguientes términos tienen los siguientes significados:

(a) Se considerará que "efectos de pauta" se refiere a efectos continuos (sobre toda la superficie), así como a efectos discontinuos (localizados).

(b) Se considerará que "textil de poliéster" y "tela de poliéster" se refieren a textiles y telas hechas entera o predominantemente de fibras de poliéster.

(c) Se considerará que "hoja de transferencia" se refiere a un sustrato no textil insoluble (normalmente, pero no necesariamente, papel), en forma de hoja, rollo o trama, que tiene impreso sobre el mismo un efecto de pauta con una película seca de una formulación de tinta adaptada para uso en la impresión de textiles sintéticos por transferencia térmica.

(d) Se considerará que "colorantes compatibles" y "colorantes compatibles susceptibles de sublimación" significan tintes o pigmentos dispersos insolubles en agua, o abrillantadores fluorescentes que tienen esencialmente las mismas susceptibilidad de sublimación y características de transferencia térmica que los tintes de la presente invención. Así, deseablemente deben tener el mismo nivel de energía relativo, y transferirse a la misma velocidad, para una temperatura dada dentro del intervalo de funcionamiento del procedimiento de transferencia térmica empleado.

Muchos tintes y pigmentos dispersos que son capaces de colorear fibras de poliéster y de éster de celulosa cuando se aplican por los procedimientos usuales de tinción en dispersión acuosa, también poseen las características de volatilidad o sublimación que se necesitan para funcionar eficazmente en el procedimiento de transferencia térmica, es decir, los tintes insolubles en agua que están exentos de grupos ionógenos (tales como $-COOH$ y SO_3H) que inhiben la sublimación, que tienen un peso molecular de aproximadamente 230 a 400, que se subliman a aproximadamente 150 a 225°C, preferiblemente a 190 a 215°C (en lo sucesivo tales tintes se denominan a veces "tintes susceptibles de sublimación"). Los tintes tampoco deben migrar en grado apreciable del textil teñido, a temperaturas por debajo de aproximadamente 125°C, de manera que la tela impresa por transfe-

5 rencia resultante se pueda planchar con una plancha caliente sin "sangrar" (causar migración del color). Los tintes que se volatilizan a temperaturas por debajo de aproximadamente 150°C tienen tendencia a vaporizarse demasiado rápidamente, y no producen pautas nítidamente definidas debido a dispersión. Los tintes que se volatilizan entre 150°C y 190°C se pueden usar, pero originan frecuentemente una tinción amular, por colorear superficialmente solo la superficie más exterior de la fibra. Los tintes que se volatilizan a temperaturas por encima de aproximadamente 225°C tienden a no ser satisfactorios, debido a que esta temperatura se acerca a la temperatura de transición de primer grado, a la que la mayoría de las fibras sintéticas usadas actualmente se ablandan hasta el punto de que se pierde la integridad de la tela, o se perjudica a sus características físicas. Además, la velocidad de volatilización debe ser tal que se pueda obtener una transferencia de color óptima dentro del tiempo de contacto normalmente empleado en el procedimiento de impresión de transferencia térmica, es decir, dentro de aproximadamente 15 a 45 segundos, y usualmente aproximadamente 30 segundos.

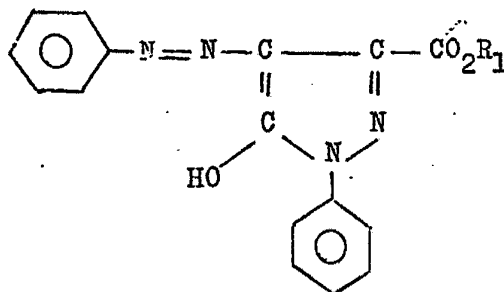
25 El que un colorante concreto tenga o no tenga la volatilidad o susceptibilidad de sublimación requeridas para uso en el procedimiento de transferencia térmica se puede determinar usando un dispositivo de calentamiento del tipo usado para determinar la solidez del color al calor seco (Método de ensayo 117 - 1966T de la American Association of Textile Chemists and Colorists), y evaluando el tinte de transferencia de color bajo diversas condiciones predeterminadas de tiempo, temperatura y presión.

En la evaluación, una hoja de ensayo de papel se imprime con una tinta que contiene el tinte a ensayar. Un trozo de tela sin colorear, del tipo a imprimir, se pone en contacto íntimo con la cara impresa del papel, y el compuesto se sitúa en el dispositivo de calentamiento y se calienta (p.ej. 30 segundos a temperatura constante entre 150 y 220°C, y bajo presión constante de aproximadamente 40 ± 10 g/cm²). La diferencia entre la cantidad de colorante originalmente sobre el papel, y la cantidad que queda tras haber completado el procedimiento de impresión por transferencia, se puede medir y convertir a un valor en tanto por ciento. Los tintes que muestran un grado alto de transferencia de color desde el papel de ensayo impreso a la tela, bajo condiciones comparables con las que se utilizarán en el equipo de impresión por transferencia térmica a gran escala, tienen las características requeridas de volatilidad o sublimación para uso en tales aplicaciones. Sin embargo, no poseerán necesariamente otros atributos deseables para uso como tintes en el procedimiento de transferencia térmica, tal como solidez a la luz y en húmedo, resistencia al sangrado a temperaturas por debajo de 120°C, capacidad de soportar la limpieza en seco, y resistencia al sudor, decoloración y desvanecimiento por gases.

Un grupo de compuestos que pueden teñir telas sintéticas a partir de dispersión acuosa, pero cuya utilidad como tintes para uso en la impresión por transferencia térmica no se ha establecido hasta ahora, son los tintes dispersos de pirazolona para fibras de nylon, poliéster y acrílicas preparados diazotando anilina y copulando la sal de diazonio resultante con una 1-fenil-3-carbalcoxi-5-pirazo

lona.

El presente autor ha hallado que resulta inesperadamente que los tintes de pirazolona que tienen la estructura:



donde R_1 es alcoholo inferior, preferiblemente metilo, etilo o propilo, comunican un grado excelente de transferencia

15

térmica de valores de tinción y características de acumulación a fibras de poliéster, nylon y acrílicas, en el intervalo de trabajo usual del procedimiento de transferencia

térmica, y también dan tonos amarillos brillantes atractivos, con excelentes propiedades de solidez a la luz y en

20

húmedo, cuando se aplican a telas de nylon, acrílicas y de poliéster por tal técnica. Las tinciones por transferencia hechas con estos tintes de pirazolona tienen una resistencia superior de tinción cuando se aplican en concentración

ligera, para formar colores de pastel, así como cuando se

25

aplican en concentración fuerte, y sus propiedades de solidez en tonos pastel son desusadamente altas. También tienen un nivel de energía que las hace compatibles y utilizables con otros muchos colorantes usuales susceptibles de

transferencia térmica.

30 Los tintes de Estructura I se pueden preparar

- diazotando y copulando anilina (por métodos usuales) con una 1-fenil-3-carbalcoxi-5-pirazolona tal como 1-fenil-3-carbometoxi-5-pirazolona, 1-fenil-3-carbetoxi-5-pirazolona y 1-fenil-3-carbopropoxi-5-pirazolona, etc.

5 Desde el punto de vista de la tinción y del comportamiento, los tintes preparados por esta vía de síntesis son extraordinarios como tintes para uso en el procedimiento de transferencia térmica. Esto es especialmente cierto para el compuesto de Estructura I en el que R_1 es etilo.

10 En el uso, el tinte de pirazolona especificado se dispersa en una formulación de base de tinta que comprende un vehículo (del tipo acuoso o disolvente) y un adhesivo formador de película, adaptado al tipo de operación de impresión a usar en la impresión de la hoja de transferencia, es decir, grabado, flexográfica, litográfica, offset o pantalla rotativa, e impreso sobre el sustrato, usualmente una hoja o rollo continuo de papel. Todos los problemas inherentes a la selección del papel, y a la manufactura y formulación de bases de tinta (incluyendo la selección de vehículos, disolventes, adhesivos, diluyentes, etc, adecuados, usados para preparar la base de tinta) que son adecuadas para uso en la impresión de los sustratos de transferencia térmica, por las diversas técnicas de impresión, son bien entendidos en la técnica, y no se origina ningún problema especial o sin igual en virtud del uso de los tintes especificados de pirazolona en tales formulaciones.

20 Los tintes de la formulación de tinta usada para producir el sustrato deben estar de preferencia exentos de dispersantes, y molidos a un tamaño de partícula que se pueda dispersar fácilmente en el vehículo, preferiblemente me

nos de 3 micras de tamaño. Cuando se usan en sistemas de tinta con otros tintes susceptibles de sublimación compatibles, o abrillantadores ópticos, también ellos deben estar preferiblemente exentos de dispersante, y tener el mismo orden de tamaño de partícula que el componente de tinte de pirazolona especificado.

El siguiente ejemplo ilustrará los diversos aspectos de la invención, concretamente: (a) una formulación de tinta (un vehículo del tipo disolvente, para impresión por grabado); (b) la hoja de transferencia, y (c) el procedimiento de transferencia térmica mejorado.

EJEMPLO I

(a) Se preparó una tinta para grabado, con viscosidad de 22 segundos en vaso Zahn nº 2, usando:

Partes en peso

Un tinte de Estructura I en el que R₁ es etilo, concretamente el éster etílico del ácido 5-hidroxi-1-fenil-4-(fenilazo)-pirazol-3-carboxílico

4

Vehículo (80% etanol, 20% tolueno)

36,8

Adhesivo (etilcelulosa)

9,2

moliendo los ingredientes en un molino de perdigones hasta un tamaño de partícula menor que 3 micras. Se añadió disolvente adicional para reducir el contenido de color a 4%.

(b) Para preparar la hoja de transferencia, la tinta resultante se imprimió sobre un material de papel de base de grabado, normal, usando una

prensa normal Geiger para producción y pruebas de grabado, con un cilindro grabado de 59 celdas/centímetro lineal. Se dejó secar la hoja de transferencia impresa.

- 5 (c) Un trozo sin teñir de tela de poliéster con textura se puso sobre la cara impresa de la hoja de transferencia secada, y el compuesto se situó entre dos platos, bajo la presión usual de funcionamiento para transferencia térmica, y se calentó durante 30 segundos a 205°C. Luego se separaron la tela y la hoja de transferencia usada. La tela de poliéster se tiñó en un matiz amarillo brillante transparente, de excelentes resistencia de tinción y características de solidez.
- 10
- 15

Todos los ensayos de solidez se efectuaron según los métodos de ensayo normales AATCC cuando son aplicables:
Solidez a la luz : Fade-O-Meter, método de ensayo AATCC 16A-1971

- 20 Solidez al lavado: ensayo nº 2A, método de ensayo AATCC 61-1972

Ensayo de sublimación: método de ensayo AATCC 117-1973

- Sudor : unas muestras de ensayo se evaluaron para determinar la resistencia a los ácidos por el método de ensayo AATCC 15-1973
- 25

Descarga : método de ensayo AATCC 8-1972

Los resultados se tabulan a continuación. La tabla da valores numéricos a los ensayos antes descritos, usando las clasificaciones numéricas AATCC usuales, que van de 5 a 1, donde 5 representa ningún cambio, o despreciable; 4 repre

representa un cambio ligero; 3 representa un cambio perceptible; 2 representa un cambio considerable; y 1 representa mucho cambio.

TABLA I

5

Luz

Fade-O-Meter (60 horas)

5

Lavado

Sudor

nº 2A

Acido

10

Alteración

4-5

4-5

Manchado

Acetato

5

5

Algodón

5

5

Nylon

4-5

5

15

Dacron (poliéster)

5

5

Orlon (acrílico)

5

5

Lana

5

5

Ensayo de descarga

Húmedo

- 5

20

Seco

- 5

Sublimación

171°C/30"

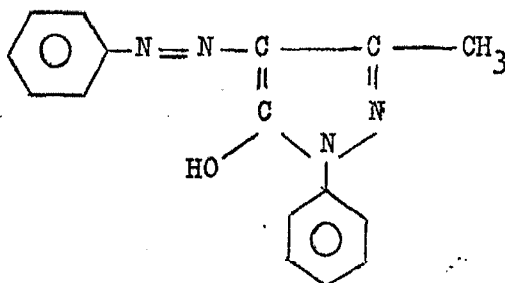
- 4

196°C/15"

- 3-4

25

La solicitud de patente alemana DOS 1.771.812 ha sugerido que un tinte algo similar, Amarillo disolvente C.I. 16, se puede usar para comunicar colores amarillos por el procedimiento de transferencia térmica. El Amarillo disolvente 16 tiene la estructura:



5

Sin embargo, las tinciones hechas con él presentan una solidez a la luz bastante pobre; en una profundidad comparable, la tinción muestra un fallo de solidez a la luz rápidamente, en el Fade-O-Meter, y a las 60 horas tiene la clasificación 2. Además, el Amarillo disolvente 16 tiene bajo poder de tinción, y no es satisfactorio para transferencia térmica en tonos pastel, y además no presenta las propiedades de acumulación de los tintes de Estructura I.

15

La Tabla 2 da el tanto por ciento de colorante transferido desde el papel de transferencia (que tiene una carga de pigmento de 4%) al sustrato de poliéster con textura, a temperaturas de 193 a 216°C, en 15 segundos y en 30 segundos. El tanto por ciento de transferencia se calculó a partir de datos espectrofotométricos obtenidos midiendo la diferencia entre la cantidad de colorante originalmente sobre el papel, y la cantidad que queda tras haber completado el procedimiento de transferencia.

20

25

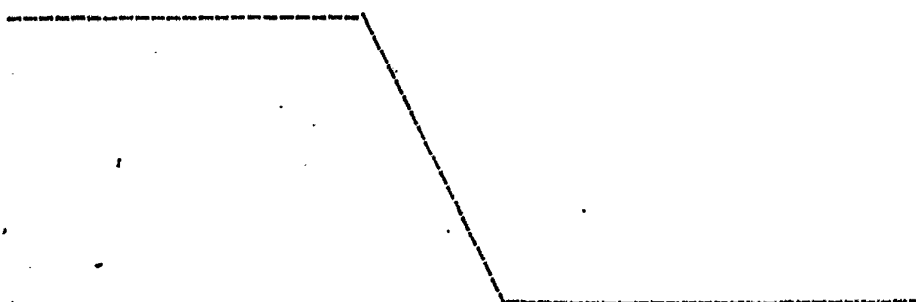


TABLA 2

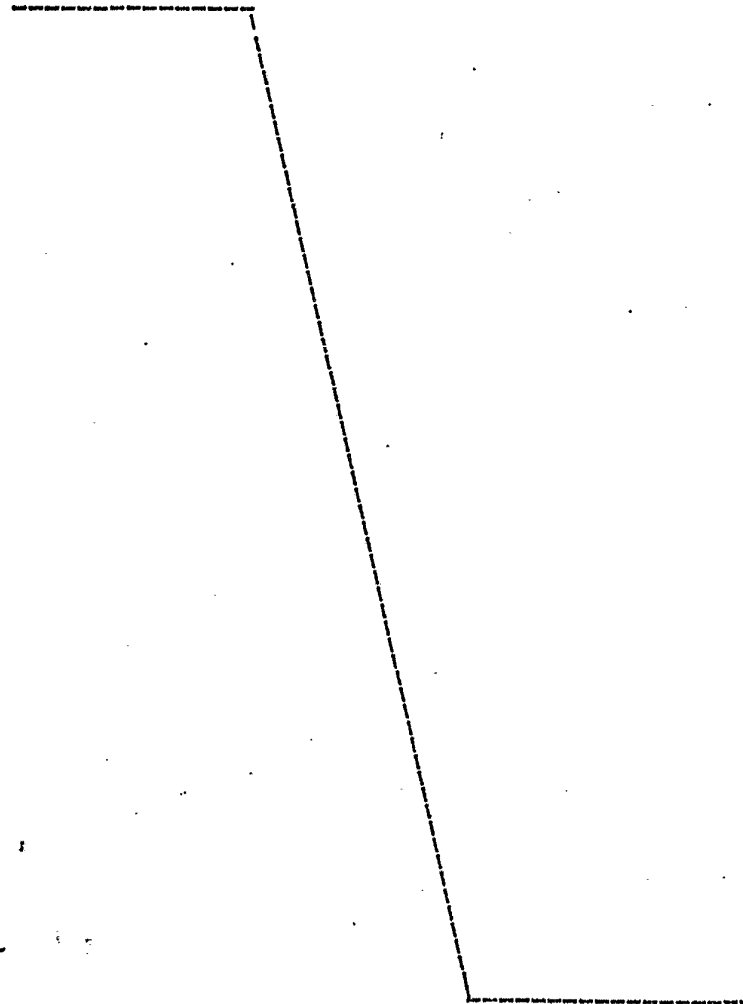
5	<u>Temperatura</u>	<u>% de transferencia</u>	
		<u>15 segundos</u>	<u>30 segundos</u>
	193°C	65,8	76,1
	199°C	75,6	85,2
	204°C	79,5	86,1
	210°C	85,0	85,4
10	216°C	85,3	88,2
	221°C	88	81,1

15

20

25

30
21068



1

REIVINDICACIONES

5

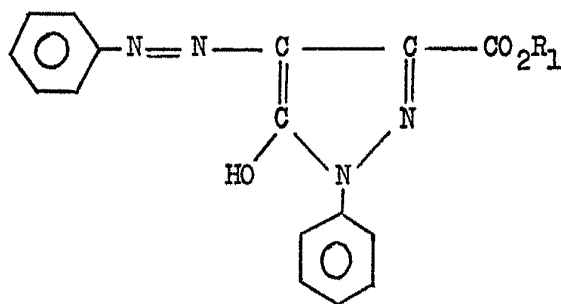
Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Un procedimiento mejorado para imprimir por transferencia de calor telas textiles, que comprende poner el género textil en contacto con una hoja de transferencia que tiene un efecto de pauta de diseño previamente impreso sobre ella en condiciones controladas de temperatura y presión, y separar después la hoja de transferencia y el género textil impreso, consistiendo la mejora en utilizar una hoja de transferencia que tiene un efecto de pauta de diseño impreso sobre ella con una película de una formulación de tinta seca que contiene uno o más colorantes compatibles susceptibles de sublimación, uno de los cuales es un tinte amarillo de pirazolona que tiene la estructura:

15

20



25

donde R₁ representa alcoholo inferior.

30

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,

1

en el que la hoja de transferencia previamente impresa y el género textil a imprimir se mantienen en contacto durante aproximadamente 30 segundos a una temperatura comprendida entre 150 y 200°C y bajo una presión de aproximadamente $40 \pm 10 \text{ g/cm}^2$.

5

3ª.- Un procedimiento mejorado para imprimir por transferencia de calor telas textiles.

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

10

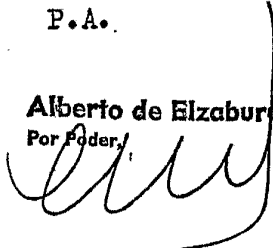
Esta Memoria consta de QUINCE hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 31. MAR 1979

P.A.

15

Alberto de Elizaburu
Por Poder.



20

25

30

29039

VAL