



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO	102012902075830
Data Deposito	07/08/2012
Data Pubblicazione	07/02/2014

Classifiche IPC

Titolo

PROCESSO ECOLOGICO DI STAMPA A CORROSIONE SU MATERIALI TESSILI

Domanda di brevetto per invenzione industriale dal
titolo: "PROCESSO ECOLOGICO DI STAMPA A CORROSIONE SU
MATERIALI TESSILI".

a nome di CASATI FRANCESCO di nazionalità italiana,
con sede in Via B. Gigli 27 - 59100 PRATO.

Inventore: CASATI Francesco

DESCRIZIONE

Campo di applicazione

Nel suo aspetto più generale, la presente
invenzione riguarda il settore della produzione
tessile, più in particolare ha per oggetto un
procedimento per la realizzazione di decorazioni,
disegni mediante stampa e spruzzatura/spennellatura su
materiali tessili (filati, tessuti, capi confezionati,
fiocco, ecc..)

Tecnica nota

L'arte della stampa tessile ha origini remote,
era già conosciuta nelle antichissime civiltà
d'Egitto, Persia, India e Cina; la vera industria
della stampa, come la conosciamo oggi, ha però origine
verso la seconda metà del 1900, con le più importanti
scoperte in campo meccanico ed in quello della sintesi
dei coloranti.

La stampa tessile è in pratica una "tintura localizzata", ad uno o più colori, dei materiali tessili (principalmente dei tessuti, ma anche fibre, filati, capi confezionati e manufatti) che permette di realizzare scritte e riprodurre disegni e creazioni artistiche su di un prescelto supporto tessile.

In termini generali si ottiene tramite l'applicazione al tessuto, opportunamente ed adeguatamente preparato, di "paste da stampa", coloranti o pigmenti, seguita da una o più fasi comprendenti trattamenti fisici e/o chimici, finalizzate a fissare stabilmente e localmente la sostanza colorata, e da un lavaggio finale che serve per eliminare dal tessuto le sostanze ausiliarie utilizzate nella pasta da stampa (ad esempio addensanti, reagenti e prodotti di reazione).

I diversi procedimenti di stampa tessile vengono classificati in base al sistema di applicazione del colorante, per cui in funzione del sistema utilizzato per applicare il colorante al tessuto, possiamo parlare di:

a) stampa diretta o in applicazione, si tratta di un procedimento semplice, pratico ed economico che consiste nella riproduzione di un disegno ad uno o più

colori, su un tessuto bianco, o leggermente colorato, in modo, comunque, che il colore del tessuto non modifichi i colori della stampa, tramite l'applicazione diretta del colorante. Caratteristica di questo tipo di stampa è la riproduzione del disegno su un solo lato del tessile;

b) stampa per corrosione, che si ottiene decolorando a zone dei tessuti precedentemente tinti con coloranti poi eliminati, (corrosi) per attacco riducente, tramite termofissatura e/o vaporissaggio. La corrosione può essere bianca, se nella pasta da stampa, oltre al corrodente, si usano degli azzurranti ottici, altrimenti può essere colorata, se nella pasta sono presenti dei coloranti, detti illuminanti, che resistono all'attacco del corrodente e riescono ad attaccarsi alle fibre. Quando la corrosione viene condotta con una pasta in cui non siano presenti candeggianti ottici o illuminanti si ottiene la gradazione cosiddetta "bianco lana". La peculiarità della stampa per corrosione è che si riescono ad ottenere dei disegni molto sottili, assolutamente irrealizzabili con la stampa diretta; tuttavia, presenta lo svantaggio di stampare senza vedere ciò che si stampa: i motivi ed i colori reali risulteranno

infatti evidenti solo dopo lo sviluppo, e ciò rende difficoltoso il controllo di eventuali errori;

c) stampa a riserva, che è un metodo più economico che consente di ottenere gli stessi risultati della stampa per corrosione: in questo caso, si cerca di evitare che, nelle zone stampate, avvenga la fissazione del colorante di fondo applicato dopo la stampa. La differenza tra la stampa a riserva e quella a corrosione è basata sul fatto che la prima è in grado di lasciare intatto il rovescio del tessuto, conservando in altre parole il grado di bianco, mentre nel secondo non si ottengono differenze tra il dritto e il rovescio del tessile. In generale la stampa a riserva può essere ottenuta mediante riserva fisica: cioè tramite l'applicazione di paste che impediscono il contatto tra il colorante in fase di tintura e la fibra (ad esempio, la tecnica batik), o riserva chimica quando si utilizzano paste da stampa contenenti prodotti chimici che ostacolano la salita del colorante nelle zone stampate durante la tintura.

Esistono poi altri tipi di stampa basati su sistemi di applicazione più complessi che utilizzano processi e tecnologie che per la loro peculiarità non

possono essere collocati nelle categorie precedenti, tra le più importanti sono:

1) stampa a devorè: consiste nell'eliminazione locale di una fibra presente in un tessuto misto di fibre a costituzione chimica differente. In questo caso si stampa una pasta contenente un agente chimico che distrugge selettivamente una fibra della mista durante il vaporissaggio o il trattamento termico successivo. La fibra degradata viene poi eliminata per azione meccanica combinata al lavaggio. In questo modo si riescono ad ottenere effetti di trasparenza molto interessanti, ai quali possono essere affiancati opportuni interventi cromatici, semplicemente aggiungendo alle paste da stampa, degli adeguati coloranti resistenti all'azione acida degli agenti idrolizzanti.

2) stampa a transfer, che si realizza in due tempi e non direttamente sul supporto tessile. Si stampa dapprima su una base dotata di superficie perfettamente piana e stabile con adatti coloranti e, in un secondo tempo, si trasferisce il disegno su tessuto. Uno dei procedimenti più utilizzati si basa sul principio di stampare prima il colorante disperso su carta, e trasferirlo in seguito sul tessuto

mediante calore per sublimazione. Il materiale tessile deve sopportare l'azione del calore durante il trasferimento e avere capacità di fissare i coloranti dispersi, mentre il supporto intermedio, la carta, deve essere dotato di buona resistenza meccanica e superficie liscia e patinata.

3) Stampa a pigmento, si tratta di un procedimento molto semplice, con costi inferiori rispetto alla stampa con coloranti, e caratterizzato da una elevata velocità di produzione. Le paste da stampa sono costituite da pigmenti coloranti, da un legante e da un addensante. I pigmenti sono sostanza inerti per la fibra e per questo è necessario l'uso del legante, sostanza filmogena, incolore e trasparente, dotata di buone caratteristiche di adesione. Con questo metodo, non occorre procedere alla fase di lavaggio.

Inoltre, i diversi procedimenti di stampa tessile sono classificati in base al metodo di lavorazione, cioè se l'applicazione precisa della pasta da stampa sul supporto tessile si ottiene mediante mezzi meccanici, ed in relazione al modo con il quale il colore viene trasferito sul tessuto ed alla velocità di stampa, i vari procedimenti di stampa possono

essere ulteriormente classificati in: stampa a mano, stampa a quadro, stampa a cilindro cavo, stampa a cilindro o a rullo.

In generale il processo di stampa richiede particolari attenzioni affinché vengano garantiti la nitidezza dei colori, perfetti rapporti di stampa, riproducibilità dei toni e di eventuali sfumature.

I disegni da riprodurre sul tessuto, possono contenere dettagli precisi, contorni ben definiti, linee sottili, punti e zone dove è necessario che durante l'applicazione la pasta non "allarghi lateralmente", sbavando il disegno e rendendolo impreciso: è per questo che bisogna impiegare soluzioni o dispersioni aventi il giusto grado di viscosità. In una pasta da stampa quindi, oltre al colorante, saranno presenti addensanti allo scopo di rendere più viscosa la soluzione, ed assicurare un buon ancoraggio della stampa sul tessuto. Possono inoltre essere contenute, in soluzione o in dispersione, diverse altre sostanze, quali sostanze igroscopiche e solventi; sostanze idrotopiche; sostanze antischiuma; reagenti, sequestranti; ausiliari tessili; rigonfianti; catalizzatori, in funzione della classe tintoriale del colorante usato,

della natura del supporto tessile, del metodo di stampa e del metodo di fissazione. Dopo l'applicazione della pasta da stampa opportunamente formulata, il materiale tessile viene asciugato all'aria o in aria calda, successivamente viene termofissato e/o vaporizzato a seconda della composizione e tipologia di articolo tessile. La tecnica è applicabile su fiocco, filati, tessuti e capi confezionati di fibre cellulosiche, lana, seta, nylon, acrilico, poliestere e loro miste. Per cui, in generale, la lavorazione della stampa su materiale tessile prevede le seguenti fasi:

1. stampa
2. asciugatura
3. fissazione/vaporizzo
4. lavaggio
5. asciugatura.

Nel caso della stampa tessile per corrosione che viene effettuata sui tessuti tinti con coloranti "corrodibili", cioè con coloranti che possono essere degradati per attacco riducente durante la fase di vaporizzazione o termofissaggio, il materiale tessile viene opportunamente stampato con una pasta da stampa contenente una o più sostanze chimiche in grado di

distruggere, in condizioni appropriate, il sistema cromogeno dei coloranti applicati, solitamente mediante calore o vapore. Questa distruzione del colore di fondo del tessuto fornisce un tessuto colorato con un disegno sostanzialmente incolore. La corrosione può dar origine ad un disegno di gradazione cosiddetta "bianco lana" quando l'agente corrodente viene utilizzato da solo, un disegno completamente bianco si ottiene quando nella pasta da stampa, oltre all'elemento di corrosione vengono introdotti pigmenti bianchi (ad es. biossido di titanio) e candeggianti ottici, oppure, la pasta può inoltre contenere materiali coloranti che sono differenzialmente resistenti alle reazioni di corrosione del cromogeno e mezzi di fissaggio di tali materiali coloranti alle condizioni fisiche della corrosione. In questo modo si producono manufatti tessili stampati/spruzzati che presentano zone di degradazione del colore tipiche della corrosione bianca e/o zone colorate su fondi scuri grazie all'utilizzo di tali cosiddetti coloranti "illuminanti". La riduzione della molecola del colorante di fondo con visibile degradazione verso i toni del bianco e la possibilità di "illuminare" con coloranti resistenti alla corrosione, cioè colorare

modulando la colorazione nei punti dove il colore viene corrosivo, permette di ottenere degli effetti cromatici detti di "illuminazione" con disegni molto sottili non realizzabili per stampa diretta.

Sono stati descritti diversi processi di stampa per corrosione in cui un tessuto tinto, solitamente cotone o qualche altro materiale cellulosico o sostanzialmente cellulosico, viene stampato con un materiale colorante contenente un agente di corrosione ed essiccato. In questa fase, si vede uno scarso effetto di degradazione del colore. La stampa viene poi vaporizzata, generalmente, a 102-104 °C per alcuni minuti, durante i quali procedono le reazioni di corrosione. Il tessuto viene poi lavato, asciugato e trattato ulteriormente se necessario.

Il brevetto europeo EP0036252 descrive un processo di decorazione di un tessuto tinto che viene stampato con una prima sostanza colorante contenente un agente di corrosione e quindi asciugato per fissarlo al tessuto. Poi viene applicato un secondo materiale colorante. L'azione del primo colorante impedisce che parte del secondo colorante si fissi nel tessuto in zone prefissate. È necessario lavare il tessuto per rimuovere il colorante a cui è stato

impedito di fissarsi, prima che l'effetto del processo sia visibile. Si tratta di un processo "bagnato su bagnato" con alternanza di corrosione e resistenza alla stampa di materie tessili sintetiche con coloranti dispersi corrodibile con alcali, che sono privi di acido solfonico e gruppi acidi carbossilici.

Il brevetto europeo EP0416888 descrive un processo di decorazione di un tessuto tinto in cui il tessuto viene stampato con un materiale colorante che contiene un agente di corrosione ed anche un'insolita concentrazione di agente umettante. Il tessuto viene riscaldato tra strati impermeabili ad una temperatura sufficientemente elevata per produrre vapore surriscaldato localizzato a partire dall'acqua contenuta nella pasta da stampa per promuovere la reazione di corrosione. Questa procedura ha il vantaggio che il trattamento termico è più breve e il disegno viene prodotto in un tempo breve, permettendo così l'ispezione precoce della qualità di stampa.

Un ulteriore processo di stampa per corrosione è quello in cui il tessuto tinto viene stampato con un colorante corrosivo appositamente formulato contenente pigmenti ed agenti leganti il pigmento, urea o un sostituto dell'urea e un agente di corrosione

formulato in modo che l'effetto corrosivo venga prodotto durante l'asciugatura progettata per fissare il pigmento. Condizioni tipiche per questo tipo di procedimento possono essere realizzate da un forno a 190-200 °C con un tempo di trattamento di 1-2 minuti. Questa procedura non richiede vapore o lavaggio ed è particolarmente vantaggiosa.

Nella stampa di corrosione di tessuti, per esempio di tessuti cellulosici o sostanzialmente cellulosici, tipicamente si utilizzano due tipi di agenti, entrambi ideati per realizzare una corrosione del cromogeno colorante il fondo mediante reazioni di riduzione. I più preferiti sono i sali metallici di formaldeide-acido solfossilico, di formula generale $M(SO_2CH_2OH)_N$, dove M è un catione metallico ed N è la valenza del catione metallico. Questi composti sono generalmente prodotti mediante reazione di formaldeide con l'appropriato solfito di metallo, seguito da riduzione. Tipicamente si utilizzano sali di zinco, di sodio e di calcio.

Tuttavia, un grave inconveniente derivante dall'utilizzo di questi agenti corrosivi consiste nel fatto che durante la reazione di corrosione si libera formaldeide, parte della quale diffonde

nell'atmosfera, mentre un'elevata percentuale è trattenuta nel tessuto. Gran parte della formaldeide residua viene rimossa abbastanza facilmente mediante una fase di lavaggio durante la lavorazione tessuto, ma se il tessuto non viene lavato sufficientemente dopo il processo di stampa o il dilavamento viene omesso, quantità significative di formaldeide, sicuramente superiori ai valori limite previsti dalla normativa nei vari paesi (>300ppm) rimarranno presenti nel tessuto.

La formaldeide è un cancerogeno e irritante e, di conseguenza, il tessuto che ne contiene, pur residua, può rappresentare un pericolo per la salute o fornire un problema di sensibilizzazione della pelle in coloro che vengono a contatto con il tessuto, come quelli dediti alla lavorazione dei tessuti, coloro che realizzano i capi, o chi li indossa.

In alternativa, ma meno frequentemente quale agente di corrosione si utilizza il biossido di tiourea che si riarrangia in condizioni alcaline per formare il suo isomero acido sulfinico-formammidina. Questo composto, nella forma di sale di zinco, si scinde durante il processo di stampa per corrosione in acido solfoossilico che ben più reattivo, ma non

contiene né produce alcun formaldeide. Tuttavia, poiché è un agente di corrosione che agisce in ambiente alcalino il biossido di tiourea ha un uso limitato e risulta efficace solo in processi che coinvolgono vapore o in presenza di quantità sostanziali di agenti capaci di agire come solventi ad alta temperatura o mezzi di reazione come polietilenglicoli come descritto nei brevetti GB 939515 e GB 1026236.

Al problema della limitazione d'uso delle paste da stampa a base di diossido di tiourea, che richiede condizioni di vaporizzazione spinta, si propone di porre rimedio l'invenzione oggetto del brevetto europeo EP0799930 che descrive un procedimento che utilizza un agente di corrosione privo di formaldeide efficace sia in condizioni di calore secco, sia in presenza di vapore. Tale pasta di stampa a base di diossido di tiourea è caratterizzata dal fatto di contenere almeno un idrossido di calcio, magnesio o zinco finemente disperso o componenti che, alle condizioni del trattamento di stampa, formino tale idrossido di calcio, magnesio o zinco finemente dispersi ed una ammina. Negli esempi le condizioni tipiche di fissaggio per questo tipo di procedimento

sono realizzate mediante trattamento di circa 2-3 minuti alla temperatura di 195-200 °C.

Ulteriori composizioni di paste di stampa contenenti miscele riducenti di composti sulfinici alifatici che in un mezzo alcalino sono versatili agenti utilizzabili nel procedimento di stampa dei tessuti sono l'oggetto del brevetto GB 936644.

Anche il brevetto statunitense US 3,990,841 descrive un procedimento per la colorazione di fibre tessili che utilizza coloranti che contengono nella loro molecola almeno un gruppo sulfinico come acido libero o un suo sale fissabili su fibre tessili, in particolare lana, seta, fibre di cellulosa naturale o rigenerata o fibre poliammidiche mediante trattamento ad elevate temperature.

Secondo gli insegnamenti descritti nel brevetto GB 855496 nel procedimento di tintura in continuo di pannelli con fissaggio a vapore, i migliori risultati sono ottenuti impiegando come agente riducente (a) un sale di metallo alcalino o ammonio di un acido idrossialchil sulfinico lineare o ramificato di 2-4 atomi di carbonio in cui il gruppo idrossile e il gruppo acido sulfinico sono legati allo stesso atomo di carbonio o (b) un derivato di ammoniaca, che

contiene almeno una volta, direttamente attaccato all'atomo di azoto, il radicale di un sale di metallo alcalino o di ammonio di un acido alchil sulfinico lineare o ramificato di 2-4 atomi di carbonio in cui l'atomo di azoto e l'atomo di zolfo sono legati allo stesso atomo di carbonio, o una miscela dei due sali. Nei procedimenti esemplificativi dell'invenzione vengono presentate condizioni di vaporizzazione che variano dai 110 ai 120 °C per un tempo che va da 40 a 90 secondi.

Rimane tuttavia fortemente sentito nel settore della stampa tessile per corrosione lo sviluppo di procedure innovative che permettano di operare nel pieno rispetto delle normative sulla presenza di formaldeide nei manufatti ed acque reflue dell'impianto, con condizioni di sviluppo con aria calda, ma non temperature troppo elevate, con un ampio range di valori di pH e la completa biodegradabilità dell'agente riducente nelle acque di scarico.

Sommario dell'invenzione

Tale problema tecnico viene risolto da un procedimento di stampa utilizzabile su un substrato tessile, comprendente le seguenti fasi:

1) preparazione della pasta di stampa o della soluzione per spruzzatura,

2) stampa/spruzzatura/maltintura: consiste nell'applicare la pasta di stampa a zone dell'immagine desiderata per formare un disegno nel tessuto, la pasta da stampa contenente un agente liquido riducente che è un derivato dell'acido sulfinico salificato con un metallo alcalino, preferibilmente sodio,

3) asciugatura/termofissaggio: si sottopone la pasta applicata ad un processo di trattamento per il fissaggio del disegno del tessuto.

4) vaporissaggio (eventuale);

5) lavaggio finale,

le cui caratteristiche essenziali sono definite dalle rivendicazioni annesse.

È stato trovato sorprendentemente che il procedimento di stampa dei tessuti secondo l'invenzione consente di ottenere manufatti tessili decorati caratterizzati da standard ecologici elevatissimi per quanto riguarda la presenza di formaldeide nel prodotto finale e negli scarichi delle acque, con conseguenti vantaggi economici considerevoli per la riduzione dei costi di smaltimento e per la semplificazione della

lavorazione, garantendo le alte performance ecologiche richieste dalle normative vigenti senza influire sulla qualità del prodotto finale.

Descrizione dettagliata

Il metodo secondo l'invenzione, comprendente le fasi di:

- 1) preparazione della pasta di stampa o della soluzione per spruzzatura/maltintura,
- 2) stampa/spruzzatura/maltintura,
- 3) asciugatura/termofissaggio,
- 4) vaporissaggio (eventuale);
- 5) lavaggio finale,

è caratterizzato dal fatto che la pasta di stampa o la soluzione di spruzzatura/maltintura applicata al supporto tessile da decorare contiene quale agente riducente corrosivo una soluzione acquosa di un derivato dell'acido sulfinico, anionico, in particolare una soluzione acquosa di un derivato dell'acido sulfinico a 3-4 atomi di carbonio salificato con un metallo alcalino, sale sodico di acido propansulfinico e/o sale sodico di acido butansulfinico.

Per le sue buone proprietà riducenti detta pasta di stampa è in grado di rimuovere il colorante, oltre

a dare un contributo al rigonfiamento delle fibre tessili, e per la sua natura chimica, non produce formaldeide nelle condizioni di reazione in cui viene utilizzato per realizzare la corrosione.

La salificazione con un metallo alcalino del gruppo funzionale del derivato dell'acido sulfinico è necessaria per conferire alla molecola una migliore solubilità in acqua, ma conseguentemente provoca uno spostamento del valore del pH della soluzione da neutro a leggermente alcalino senza influire sulla applicabilità del prodotto.

Secondo l'invenzione il pH di applicazione della pasta di stampa o della soluzione di spruzzatura/maltintura utilizzata nel metodo che si descrive viene adattato al tipo di fibra che deve essere corrosa, e può variare da acido a neutro, fino ad alcalino, offrendo così versatilità all'utilizzo del prodotto riducente su vari tipi di fibre e le loro miste senza pregiudicare la lavorabilità e le qualità meccaniche dei manufatti. Così, il processo secondo l'invenzione può essere applicato su filati, fiocco, tessuti e capi confezionati costituiti da fibre cellulosiche naturali e artificiali, lana, seta

acrilico, poliammide e loro miste, decorate per corrosione.

Preferibilmente la pasta di stampa contiene agenti per assistere la reazione di degradazione (corrosione) del colore sul tessuto, come acidi, alcali, catalizzatori di riduzione e simili.

A seconda dell'effetto desiderato, la pasta di stampa può contenere materiali coloranti che sono chimicamente stabili rispetto all'agente riducente corrosivo, e che sono in grado di essere fissato al tessuto durante il processo della presente invenzione. In genere questi materiali coloranti sono pigmenti dispersi ed anche coloranti acidi per seta, lana, nylon. Per favorire il fissaggio, agenti possono essere presenti agenti addensanti o resine leganti che polimerizzando sono in grado di legare i materiali coloranti al tessuto. Catalizzatori che promuovono l'indurimento del legante o leganti possono anche essere presenti nella pasta di stampa. La pasta di stampa, oltre all'agente riducente caratterizzante, cioè il derivato dell'acido sulfinico anionico, agli eventuali coloranti "illuminanti", ed agli agenti addensanti e polimerizzanti può contenere agenti disaeranti, agenti imbibenti, agenti antibatterici,

sostanze che servono per conferire il giusto valore di pH alla pasta finale.

Esaminiamo quindi le singole fasi:

Fase 1. Nella prima fase del procedimento secondo l'invenzione vengono preparate le paste o le soluzioni contenenti le quantità di agente riducente e con il valore di pH adatto al tipo di supporto che deve essere corrosivo.

Fase 2. Secondo il metodo della presente invenzione la pasta da stampa può essere applicata con tutte le principali tecniche di stampa o spruzzo note agli esperti del settore, a titolo di esempio:

- a) stampa a quadro/manuale, carrello e manomacchina;
- b) stampa a cilindro cavo;
- c) stampa a cilindro o a rullo;
- d) spruzzatura artigianale.

Parametri come velocità di stampa e grado di penetrazione della pasta possono variare ed essere regolati in funzione del tipo di applicazione della pasta, della pesantezza del tessuto e dell'effetto finale desiderato.

Fase 3: Nella fase di asciugatura condotta in spruzzatura a temperature comprese tra la temperatura

ambiente e 160 °C a seconda del tipo di fibra e di lavorazione, preferibilmente a temperature comprese tra 50 e 180° per un tempo di 3' su macchine da stampa, si comincia già ad esplicitare l'azione del riducente sul manufatto tinto "corrodibile" con conseguente degradazione del colore di fondo, ed eventuale contemporanea "illuminazione" della zona corrosa quando nella pasta di stampa è presente anche un colorante resistente all'azione del riducente ed in grado di colorare la parte di colore corrosa.

Fase 4. La fase di vaporissaggio, non è sempre indispensabile nel procedimento secondo l'invenzione per fissare l'effetto cromatico al manufatto, ma lo è solo nel caso di "corrosione colorata" con coloranti tradizionali per fissare l'effetto prodotto dall'agente illuminante. Per la corrosione bianca va valutata la composizione del manufatto e la corrodibilità della tintura, per capire se è necessario eseguire questa fase operativa o se deve essere eseguita dopo un accurato termofissaggio. La fase di vaporissaggio, se eseguita in apparecchi che operano in modalità continua, può avere una durata da 5 a 30 minuti con vapore saturo alla temperatura compresa tra 98 e 110 °C.

La fase 5, di lavaggio finale con detergenti ha lo scopo di eliminare i prodotti di demolizione riduttiva solubili in acqua ed i residui della pasta di stampa. Può essere effettuata con processi discontinui o continui a seconda delle tecnologie disponibili. La temperatura di lavaggio ed altre condizioni sono definite in funzione della natura del materiale tessile stampato/spruzzato e del tipo di apparecchiatura utilizzata.

Vengono ora presentati a titolo di esempio, non limitativo, procedure e formulazioni tipiche secondo la presente invenzione.

La sequenza delle fasi del procedimento secondo l'invenzione possono essere considerate per se corrispondenti e simili a quelle del procedimento di stampa diretto. Pertanto, prima di tutto c'è una fase di preparazione della pasta di stampa che assicura l'appropriato valore di pH di applicazione, la completa biodegradabilità del prodotto riducente nelle acque di scarico. Un esempio di preparazione preferita della pasta è espressa nella seguente ricetta che riporta anche l'ordine con cui i vari componenti vengono aggiunti per formare la pasta di stampa finale.

sequenza	prodotto	quantità
1	Acqua depurata	q.b.
2	Agente disareante	3-20 g
3	Agente imbibente (Es. Fumexol Huntsman)	10-30 g
4	Agente antibatterico	1-5 g
5	Agente acidificante o alcalinizzante	1-20 g

La presenza di un agente disareante è particolarmente importante in quanto evita la formazione di schiume che creano problemi durante la fase di stampa, migliora la penetrazione del reagente nel supporto tessile ed impedisce, o riduce la possibilità, che l'ossigeno presente nell'aria venga a contatto diretto con il riducente della pasta rendendolo meno efficace.

L'uso di un agente imbibente assicura un corretto ed omogeneo grado di penetrazione della pasta di stampa nel substrato tessile. Secondo l'invenzione si preferiscono agenti imbibenti di tipo alcolico, perché sono inerti e vengono eliminati già nella fase di asciugatura senza lasciare ulteriori residui nelle acque reflue del processo contribuendo così al

carattere ecologico del ritrovato secondo l'invenzione.

L'agente acidificante o alcalinizzante utilizzato secondo l'invenzione varia a seconda del tipo di fibra o miste da lavorare, per esempio si possono utilizzare acido citrico, acido glicolico, acetato d'ammonio, tartrato d'ammonio, bisolfato di sodio. La quantità adeguata di agente da aggiungere alla formulazione è determinata in funzione del valore di pH di reazione e del tipo di lavorazione che si vuole ottenere.

La composizione così ottenuta viene agitata lentamente e successivamente viene aggiunto l'agente addensante. Quale agente addensante si preferisce in maniera non limitativa sia l'alginato che il guaranato rispetto ad altri agenti addensanti coprono l'intervallo di valori di pH che interessano le varie lavorazioni sulle diverse fibre e miste, tuttavia secondo l'invenzione è possibile utilizzare anche altri agenti addensanti. La scelta del tipo di agente addensante dipende essenzialmente dal tipo di fibra del substrato tessile che deve essere stampato.

sequenza	prodotto	quantità
6	Agente addensante (Es. alginato, guar)	

La miscela viene quindi agitata velocemente fino al raggiungimento del grado di viscosità richiesto. Infine viene aggiunto l'agente riducente per ottenere la corrosione "bianco lana" ed eventualmente gli opportuni coloranti illuminanti per la corrosione colorata o il candeggiante ottico per la corrosione bianca.

sequenza	prodotto	quantità
7	Riducente ecologico (Es. derivato dell'acido sulfinico anionico)	30-400 g
8	Colorante illuminante o candeggiante ottico	0-100 g 0-20 g

L'agente riducente secondo l'invenzione è una soluzione acquosa di un derivato dell'acido sulfinico a 3-4 atomi di carbonio salificato con un metallo alcalino, preferibilmente è un sale sodico dell'acido propansulfinico e/o un sale sodico dell'acido butansulfinico, anionico.

L'agente riducente secondo l'invenzione è facilmente miscibile in acqua ed è compatibile con prodotti anionici e non ionici, mentre in combinazione con prodotti e coloranti cationici può dare precipitati. La sua azione riducente (corrosiva) è eccellente in bagno di tintura acido durante il raffreddamento ed è ottimo per rimuovere i coloranti dispersi non fissati su poliestere, lana, seta naturale, acetato di cellulosa e fibre cellulosiche; può essere utilizzato anche per decolorare il bagno di tintura. L'uso del particolare agente riducente utilizzato nel metodo descritto è inoltre importante perché non incrementa la tendenza del poliestere a rilasciare oligomeri, tendenza che dipende molto dalla qualità del materiale, anche nel caso di tintura di filati quando il bagno di tintura è scaricato ad alta temperatura non si ha un aumento di precipitati di oligomeri sulla fibra.

La quantità di sale sodico dell'acido propansulfinico e/o di sale sodico dell'acido butansulfinico necessaria per condurre il procedimento di stampa secondo l'invenzione dipende dall'intensità dei toni tinti da post trattare e dal valore di pH di applicazione.

L'applicabilità del prodotto riducente utilizzato nel metodo dell'invenzione è molto grande, la soluzione non forma schiuma ed è stabile all'aria, è molto versatile in quanto può essere usato in tutti i tipi di macchine. Poiché non è necessario aggiungere alcali al bagno di tintura, non è necessaria la successiva acidificazione ottenendo così un notevole risparmio di tempo, energia, acqua e prodotti chimici, oltre ad una notevole riduzione dell'inquinamento delle acque reflue.

E' noto che l'attività della stamperia è particolarmente inquinante, e che ciò implica elevati costi diretti per garantire la sicurezza dei lavoratori, l'elevata qualità dei prodotti finali, il corretto smaltimento dei prodotti di scarto della lavorazione. A differenza dei metodi di stampa/spruzzatura per corrosione su manufatti tessili costituiti da fibre cellulosiche, proteiche, nylon, acrilico, noti nello stato dell'arte, il metodo della presente invenzione utilizza una pasta contenente quale agente riducente un derivato dell'acido sulfinico anionico, completamente biodegradabile, che essendo privo di formaldeide garantisce il rispetto delle norme e degli standard ecologici richiesti dal

mercato, senza perdita di una eccellente qualità dell'effetto finale sul prodotto.

L'impiego di tale agente riducente nella pasta applicata nel procedimento di stampa permette il raggiungimento degli standard ecologici attualmente vigenti che sono molto restrittivi.

Come è noto la formaldeide è una sostanza organica estremamente volatile (allo stato puro ed a temperatura e pressione ambiente si presenta allo stato gassoso), nei processi produttivi tessili viene impiegata in soluzione acquosa.

La molecola della formaldeide è fortemente irritante per inalazione, può causare dermatopatie. Dal 2004 è classificata come cancerogena per gli esseri umani; può essere causa di una forma di tumore rinofaringeo e sospettata per la sua capacità di indurre formazioni tumorali ai seni paranasali.

Nel ciclo produttivo tessile la formaldeide è presente quando si utilizzano finissaggi antipiega (allo stato attuale sono normalmente utilizzate resine antipiega esenti o a bassissimo contenuto di formaldeide. Nei finissaggi di tessuti in velluto si può a tutt'oggi riscontrare la presenza di resine con tenori di formaldeide medio-alti): Nell'impiego di

fissatori di materie coloranti, di finissaggi acquosi in genere (utilizzata come antimuffa e stabilizzante) quale legante per stampe a pigmento o addensanti per pasta di stampa è previsto l'uso di formaldeide.

Recenti esperienze hanno dimostrato la generazione di formaldeide durante la fase di asciugatura e/o termofissaggio di materiali tessili contenenti derivati dell'urea. Lo sviluppo di formaldeide si genera soprattutto in apparati asciuganti a combustione diretta in condizioni di combustione con basso tenore di ossigeno.

La presenza di formaldeide nei prodotti tessili viene presa in considerazione e regolata oggi da numerose normative nazionali ed internazionali, fissando dei limiti molto bassi per il contenuto di formaldeide, in particolare per i capi a diretto contatto della pelle e l'abbigliamento per bambini, per cui lo sviluppo di una procedura di stampa alternativa che permette di abbattere il contenuto di formaldeide nei manufatti e nelle acque di scarico costituisce un elemento di innovazione importante nel settore della stampa tessile. Inoltre, il procedimento secondo l'invenzione consente talvolta di evitare la fase di vaporissaggio a favore del termofissaggio con

conseguente ulteriore vantaggio ecologico ed
economico.

RIVENDICAZIONI

1. Processo di stampa a corrosione su materiali tessili comprendente le fasi di:

- 1) preparazione della pasta di stampa o della soluzione per spruzzatura/maltintura,
- 2) stampa/spruzzatura/maltintura,
- 3) asciugatura/termofissaggio,
- 4) vaporissaggio (eventuale);
- 5) lavaggio finale,

caratterizzato dal fatto che la pasta di stampa o la soluzione di spruzzatura/maltintura applicata al supporto tessile da decorare contiene quale agente riducente corrosivo una soluzione acquosa di un derivato dell'acido sulfinico, anionico, completamente biodegradabile, che nelle condizioni di reazione in cui viene utilizzata per realizzare la corrosione non produce formaldeide.

2. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui l'agente riducente corrosivo è una soluzione acquosa di un derivato dell'acido sulfinico a 3-4 atomi di carbonio salificato con un metallo alcalino.

3. Processo secondo le rivendicazioni 1 o 2 in cui il metallo alcalino è il sodio.

4. Processo secondo le rivendicazioni da 1 a 3 in cui l'agente riducente corrosivo è una soluzione acquosa di sale sodico di acido propansulfinico e/o di sale sodico di acido butansulfinico.

5. Processo secondo le rivendicazioni da 1 a 4 in cui la pasta di stampa o la soluzione di spruzzatura/maltintura comprende ulteriormente un agente disareante, un agente imbibente, un agente antibatterico, un agente acidificante o alcalinizzante, un agente addensante ed eventualmente candeggiante ottico e coloranti illuminanti.

6. Processo secondo le rivendicazioni da 1 a 5 in cui il pH della pasta di stampa o della soluzione di spruzzatura/maltintura viene adattato al tipo di fibra che deve essere corrosa e può variare da acido ad alcalino.

7. Processo secondo la rivendicazione 1 applicato su filati, fiocco, tessuti e capi confezionati costituiti da fibre cellulosiche naturali e artificiali, lana, seta acrilico, poliammide e loro miste, decorate per corrosione.

8. Filati, fiocco, tessuti e capi confezionati costituiti da fibre cellulosiche naturali e artificiali, lana, seta acrilico, poliammide e loro

miste, decorate per corrosione mediante il processo di
rivendicazione 1.

Firenze, 7 agosto 2012

Il Mandatario

Ing. Antonio Nesti

n. 792BM