

P.- 7830.-
Case N^o. B. 44.823.-



190951

23 DIC. 1949

190951

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
e n
E S P A Ñ A .
por VEINTE años

a nombre de LEONARD EDWARD RAVICH, de nacionalidad norteamericana, residente en 150 East 50th Street, Nueva York, N.Y. Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA TERNIR GENEROS Y MATERIALES SIMILARES".

-o-

Este invento se refiere a la producción de imágenes coloreados estables, moldes o colores sólidos sobre fibras, tejidos, papel y otro material tejido o laminado y más especialmente a un procedimiento mejorado y a un material colorante para realizar tal propósito.

Comunmente se producen derivados estables y solubles de tintes de cuba mediante tratamiento de las sales de sodio de la leuco-base del tinte de cuba con ácido clorosulfónico. Los tintes de cuba pueden así convertirse en un "in-



1 90951'

5 digosol", término usado aquí genéricamente para denominar este tipo de derivados extremadamente estable y soluble de tintes de cuba. La substancia resultante es la sal de sodio del éster del ácido sulfúrico del leuco-tinte de cuba. En razón de los dos grupos de ácido sulfúrico existentes en la molécula, los indigosoles tienen gran afinidad con muchas fibras.

10 La fibra, por lo tanto, puede ser tratada con solución acuosa del indigosol, una considerable cantidad de la cual será absorbida o adsorbida por la fibra. En presencia del oxígeno los grupos de ácido sulfúrico se dividen y el leuco-derivado de los tintes oxigenados del tinte de cuba original precipita dentro de la fibra y se transforma en parte de ella. Los tintes se oxidarán al aire si bien frecuentemente se emplea un agente oxidante para acelerar la precipitación.

15 Si bien las materias colorantes indigósólicas proporcionan ciertas ventajas sobre los tintes de cuba los cuales se encuentran reducidos meramente a su leuco-forma, presentan ampero considerables dificultades en su aplicación comercial. Por ejemplo, la proporción y extensión de la oxidación de los colorantes tendrán a menudo un efecto apreciable sobre el matiz y la firmeza del color. En razón del control cuidadoso e inteligente que se necesita, los colorantes deben ser altamente capaces. Además, aún con los técnicos más especializados, los resultados no son muy satisfactorios cuando se tiñen ciertos géneros tales como rayón y otros materia-
20
25 les sintéticos.

Un objeto del presente invento consiste en proveer



1 90951

un procedimiento simplificado para teñir géneros y materiales similares con colores de cuba firmes a la luz y al agua así como también proveer tintes de calidad mejorada.

5 Otros objetos consisten en proveer un procedimiento con las características descritas que pueda ser desarrollado continuamente para aplicar uno o más colores a los géneros, lo que facilita la producción de dibujos o imágenes sobre los mismos y que es muy apropiado para teñir materiales acetálicos y fibras sintéticas tales como nylon y fibras de resina acrílica.

10 Otro objeto del invento consiste en proveer una materia colorante mejorada por medio de la cual pueda emplearse expeditivamente, el procedimiento.

15 La descripción del invento se comprenderá mejor si se consideran previamente ciertas características de las materias colorantes indigosólicas. Se sabe que los indigosoles pulverulentos secos son poco sensibles a la luz y que, cuando se exponen a la luz por largos períodos el polvo toma el color del tinte original. En efecto, este fenómeno ha sido fuente de dificultades en el uso de materias colorantes indigosólicas. Es verdad que se han efectuado tentativas para utilizar la cualidad de poca sensibilidad a la luz que presentan los indigosoles, exponiendo los tintes a una luz intensa de modo de precipitar el tinte en un dibujo o imagen correspondiente al de la luz. Tal procedimiento se ha reivindicado anteriormente y prescindien de emplear ácido fórmico u otros o agentes higroscópicos que se supone acele-

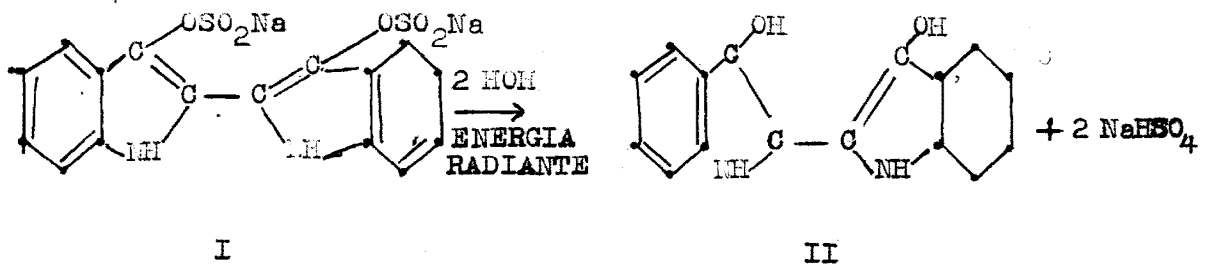


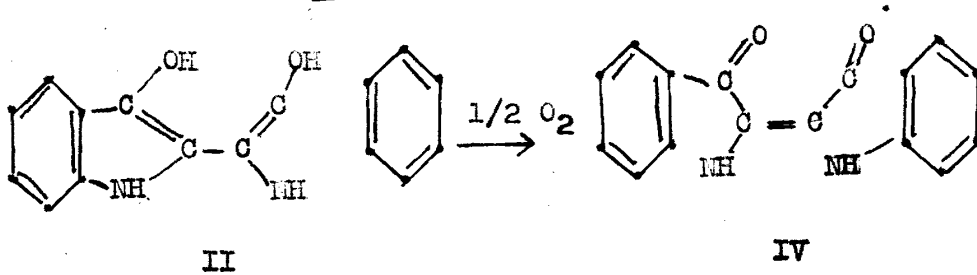
23 519-1049

190951

ran la acción de la luz sobre el tinte para precipitarlo. Sin embargo, tales tentativas no han tenido resultado satisfactorio, especialmente debido al tiempo requerido para precipitar los colores bajo la acción de la luz, aún empleando los llamados agentes aceleradores.

He encontrado que el tipo de reacción que se produce dentro de la molécula de indigosol para facilitar la precipitación de partículas de tinte de cuba dentro de la fibra es la saponificación del indigosol en una leuco-forma del tinte de cuba bajo la influencia de la luz, seguida por la oxidación de la leuco-forma en el color de cuba original. Para que se produzca la saponificación es necesario la presencia de agua. Dado que el peso molecular del indigosol de indigo, por ejemplo es de casi 500, mientras que el del agua es 18, es evidente que si el material no está completamente seco habría presente suficiente agua como para proveer a la molécula que la necesita para la saponificación en forma de leuco-base la que se oxidaría después al aire para formar el tinte. La reacción completa se produce despacio en cierto modo según lo que a continuación sigue:





En otras palabras, la acción involucra primero una
 5 saponificación de la sal de sodio del ácido ester sulfónico
 de la leuco-materia colorante (I) que se divide en sulfato
 hidrogenado de sodio (III) y índigo blanco o índigo reduci-
 do (II). Ello es análogo a la hidrólisis de un ester (prepa-
 rado con un alcohol y un ácido orgánico) consistiendo la di-
 10 ferencia en que, aquí, un ácido inorgánico (ácido clorosul-
 fónico) se usa en lugar de un ácido orgánico para formar el
 ester, y el tinte índigo reducido puede ser considerado como
 el fragmento alcohólico de un ester. Segundo, el índigo re-
 15 ducido (II) se origina en la keto-forma o forma coloreada
 (IV).

Los indigoles son sensibles principalmente a las
 menores longitudes de onda de la luz especialmente en las zo-
 nas ultravioleta y próxima a la ultravioleta. Consiguente-
 mente, la exposición de esas materias colorantes a la luz
 20 provocará una reacción saponificante muy lenta seguida por
 oxidación en forma de tinte de cuba. Este fenómeno no puede
 emplearse satisfactoriamente en tintes comerciales dada la po-
 ca velocidad de la reacción que se produce.

El presente invento consiste principalmente en com-
 25 binar con una materia colorante indigosólica, un agente sen-



190951

sible a la luz que provee una absorción de energía luminosa mayor que la del indigosol. El sensibilizante sirve para absorbar y transformar la energía radiante de una banda ancha en energía de activación necesaria para que se produzca una rápida reacción saponificante, produciendo la leuco-forma del tinte de cuba que se oxida luego rápidamente en forma de tinte coloreado insoluble. El efecto del sensibilizador, por lo demás, es más físico que químico en cuanto suministra, bajo influencia de la luz, en el espectro visible, mayor energía de activación por unidad de tiempo que la que es absorbida por un índigo insensibilizado (sensible principalmente a las bajas longitudes de ondas de la luz). Con la energía de activación muy aumentada que suministra el sensibilizante, la reacción saponificante y la oxidación, con la precipitación del tinte de cuba resultante, se producen prácticamente en forma instantánea cuando se expone a la luz un género revestido o impregnado con el indigosol sensibilizado a la luz.

De acuerdo con el invento, una leuco sal de ester de sodio de una materia colorante thioindigoidea o autho-quinoida se disuelve en un medio líquido que contenga, juntamente con la materia colorante, un ayudante de la solubilidad de la materia colorante, tales como lauril, sulfonato de sodio, o succinato bisódico o una mezcla de urea y fenoles, y un sensibilizante elegido entre un grupo que consiste en cianinas, cianatos o thiocianatos. La solución se aplica a la tela impregnándola o revistiéndola en ausencia de



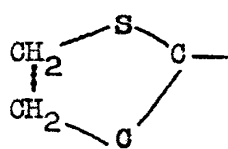
1949

19095f

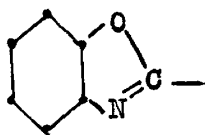
5 luz. El material se expone luego a una fuente de radiación luminosa con longitudes de onda que incluyen las zonas superiores de un espectro visible, de modo de precipitar inmediatamente por saponificación y oxidación un pigmento de tinte de cuba de un material leuco estérico aplicado por la solución arriba mencionada.

10 Los sensibilizantes usados pueden ser del grupo cianínicos, tales como el carbocianina, el bicarboanino, el isocianino, y otros del grupo que puede ser definido como tintes conformes con el sistema aminidio-ión pero en el cual ambos átomos de nitrógenos son elementos de sistemas de anillos heterocíclicos y en el cual la cadena conjugada que representa esos átomos de nitrógeno pasa a través de cada anillo-heterocíclico. Entre los núcleos heterocíclicos más importantes empleados en el tinte cianínico se cuentan los siguientes:

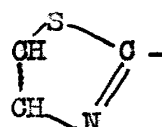
15



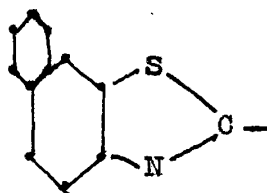
THIAZOLINA



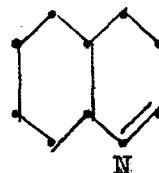
BENZOXAZOL



THIAZOL



2-NAFTATHIOZOL



2-QUINOLINA

. 20



10. 1949

1 00951'

Materiales tales como cianatos y thiocianatos pueden emplearse asimismo como sensibilizantes.

Con el objeto de ilustrar el invento, se dan los siguientes ejemplos específicos si bien debe entenderse que el invento no se limita a los productos especiales ni a los materiales más abajo mencionados ni al orden específico de las etapas que se señala. Si bien es preferible tratar materiales en proceso continuo, el invento no se limita al mismo.

EJEMPLO I

10 Se prepara una solución foto-sensible que consta de:

20 grs. de sal de sodio de leuco-compuesto de la materia colorante indigósólica O4B (índigo tetrabromo) que se disuelven en 800 c.c. de agua a 60° a 71,1° C. A esto se añade 25 c.c. de una solución de 20% de thiocianato de amoníaco en agua y 4 grs. de un agente humectante tal como lauril sulfonato de sodio. El material a secar se reviste o se impregna con dicha solución y se expone a una fuente de energía radiante (tal como una lámpara de vapor de mercurio que emite radiaciones luminosas comprendidas entre 2200 y 7500 unidades ångstrom) durante un tiempo suficiente como para que precipite completamente el tinte de cuba, como un material coloreado firme a la luz e insoluble en agua sobre o dentro de la fibra. El período de exposición necesario para tal objeto, es, generalmente, de unos cuantos segundos o menos.



190951

Si el material debe ser impreso con un dibujo o una reproducción fotográfica, la hoja o tejido se reviste o se impregna con una solución foto-sensible preparada de acuerdo con la fórmula arriba mencionada. La lámina o tejido se expone luego, preferiblemente sin secar como se usa en la práctica a una fuente fuerte de luz actínica a través de una placa fotográfica o pantalla luminosa similar sobre la cual está reproducido un dibujo o molde que deja pasar la luz y que debe aplicarse a la hoja o tejido.

La porción del material tratado no expuesta a la fuente luminosa contiene la no cambiada sal soluble de sodio del leuco-ester del tinte de cuba. Para fijar la imagen sobre el material de base de modo que no sea afectado por una exposición luminosa posterior, es necesario solamente lavar el material de base para sacar las porciones de material foto-sensible no expuestas a la luz.

Otros ejemplos de mezclas foto-sensibles que puedan usarse, son:

FORMULA II

10 grs. de tetraculfato de potasio derivado de 3,3'-diantrahidro quinoneazina.
0.01 gr. de cianina.
4 grs. de urea.
1.000 c.c. de agua.-

FORMULA III

10 grs. 6,6' - dicloro - 4,4' dimetil - 2,2' - bis - thionaptenindigo.

23



809511

4 grs. dibenzil-sulfanilato, de sodio.

0,01 grs. isocianina.

1.000 c.c. de agua.

FORMULA IV

5

10 grs. 6,6' - dietoxithioíndigo.

4 grs. trietanolamina.

0,01 grs. carbocianina.

1.000 c.c. de agua.

10

Debe entenderse que una de las características del invento consiste en el empleo de una solución de materia colorante indigosólica foto-sensible con absorción de energía lumínica de por lo menos el espectro visible que se distingue de la relativamente pequeña absorción del propio indigosol. En razón de la mayor absorción provista por el sensibilizador, una gran parte de la energía de luz radiada se transforma en energía de activación con lo cual se promueve una rápida reacción de saponificación y oxidación. De toda esta manera, las dificultades que inciden sobre la lenta oxidación bajo la influencia de la luz en el procedimiento anterior se evitan o se eliminan. Dado que el sensibilizador tiene más un efecto físico que químico y no depende de la acidez, puede emplearse sin perjuicio para el género. El nuevo procedimiento aumenta la producción de trozos teñidos que tengan completa uniformidad de color de borde a borde y de extremo a extremo. No se requieren procedimientos de revelación en húmedo o a vapor. Asimismo el procedimiento provee una mayor cantidad de color por unidad cuantitativa de

15

20

25



1 90951

materia colorante y facilita el uso de matices oscuros de indigosoles en un procedimiento practicable comercialmente.

Descripta y especificada la naturaleza del presente invento, lo que se reivindica es:

5 Esta solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 27 de Diciembre de 1948, bajo el número 67.547, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto Ley sobre Propiedad Industrial.

---- N O T A ----

10 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, son los siguientes:

15 1º. Un procedimiento para teñir géneros y materiales similares caracterizado por la aplicación al material de una solución de materia colorante indigósolica foto-sensible y por la exposición posterior de un área predeterminada del material a la radiación luminosa de modo de precipitar la materia colorante sobre dicha área.

20 2º. Un procedimiento de acuerdo con lo reivindicado en el punto 1º., caracterizado por que la radiación luminosa provoca una rápida reacción de saponificación en la materia colorante con una consiguiente oxidación de la mis-



10. 1949

109511

ma.

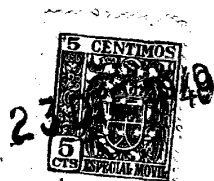
5 3°. Un procedimiento de acuerdo con lo reivindicado en los puntos 1°. o 2°. , caracterizado por que la solución a aplicarse al material contiene una materia colorante indigosólica y un sensibilizante que tiene mayor absorción de energía lumínica que la materia colorante.

10 4°. Un procedimiento de acuerdo con alguna de las reivindicaciones 1°. , 2°. o 3°. , caracterizado por que se aplica continuamente la solución fotosensible a secciones sucesivas del material, se exponen a la luz sucesivamente las secciones sobre un área predeterminada de cada sección y se lavan las sucesivas secciones antes de exponer las áreas restantes, de modo de quitar el material colorante no precipitado de las áreas restantes.

15 5°. Un procedimiento de acuerdo con lo reivindicado en los puntos 1°. , 2°. o 3°. , caracterizado por que se expone parte del área del material a la radiación luminosa y se lava la materia colorante no precipitada de la parte restante del área.

20 6°. Un procedimiento de acuerdo con alguna de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la solución sensibilizada de materia colorante indigosólica tiene una absorción de energía luminosa, por lo menos el espectro visible.

25 7°. Un procedimiento de acuerdo con algunas de las reivindicaciones precedentes, caracterizado, por que el sensibilizador es una cianina, un cianato o un thioциа-



190951

nato.

8º. Un procedimiento de acuerdo con lo reivindicado en el punto 7º., caracterizado por que la solución foto sensible contiene un promotor de solubilidad (tal como lauril sulfonato de sodio, succinato de sodio o una mezcla de urea y fenol).

9º. Un procedimiento de preparar el indigosol sensibilizado usado en el proceso de teñido según los puntos anteriores, caracterizado por combinar el indigosol con un sensibilizador tal como una cianina, un cianato o un tiocianato.

10º. Un procedimiento según se reivindica en el punto 9º., caracterizado por combinar el indigosol y el sensibilizador en presencia de un disolvente.

11º. Un procedimiento para teñir géneros y materiales similares.

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

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

Madrid a 23 DIC. 1949

P. A.
Alberto de Elizaburu
Por poder

M/L/L.