

República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0616957-0 A2**

(22) Data de Depósito: 20/09/2006  
(43) Data da Publicação: 05/07/2011  
(RPI 2113)



(51) *Int.Cl.:*  
D06P 1/607 2006.01  
D06P 3/04 2006.01

(54) Título: **TINGIMENTO DE FIBRAS DE POLIAMIDA**

(30) Prioridade Unionista: 07/10/2005 EP 05 021866.8

(73) Titular(es): Clariant Finance ( BVI ) Limited

(72) Inventor(es): MANFRED JUNGEN, UDO SCHMITT

(74) Procurador(es): Dannemann ,Siemsen, Bigler &  
Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006066549 de 20/09/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/042379 de 19/04/2007

(57) Resumo: TINGIMENTO DE FIBRAS DE POLIAMIDA. A presente invenção refere-se a um processo para tingimento de materiais de fibra compostos de poliamidas naturais ou sintéticas em que uma amina de ácido graxo alcoxilada e quaternizada, preferivelmente uma oleilamina, é usada como agente igualizante ("levelling agent"). O composto presente leva a tingimentos muito uniformes e é muito eficaz em baixas concentrações.



PI0616957-0

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**TINGIMENTO DE FIBRAS DE POLIAMIDA**".

5 A presente invenção refere-se a um processo para tingimento de materiais de fibra compostos de poliamidas naturais ou sintéticas em que uma amina de ácido graxo insaturado alcoxilada e quaternizada, preferivelmente uma oleilamina, é usada como agente igualizante (levelling agent). O composto presente leva a tingimentos muito uniformes e é muito eficaz em baixas concentrações.

10 Esta invenção refere-se a um processo para tingimento de poliamidas ou materiais contendo poliamida naturais ou sintéticos com o auxílio de um agente igualizante para obtenção de tingimentos uniformes.

Agentes ou auxiliares igualizantes são, geralmente, auxiliares de tingimento de têxtil tensoativos que possuem a tarefa de umedecer completamente a fibra / mistura de fibras a serem tingidas, de promover a penetração nas fibras e de evitar absorção rápida demais dos corantes, o que pode levar a não uniformidade (manchamento), durante a operação de tingimento. Auxiliares igualizantes adequados incluem oleilsulfonatos, sulfonatos de alcoóis graxos, produtos de condensação de ácidos graxos, éteres de alquil e alquiláril poliglicol e produtos químicos tensoativos em geral.

20 NÃO UNIFORMIDADE (UNLEVELNESS) É CAUSADA POR :

Afinidade alta e variada do corante sobre a fibra

Afinidade alta e variada da fibra pelo corante

Distribuição irregular da solução de corante no tecido ou fibra

Diferenças de temperatura no tecido ou fibra

25 Igualização insuficiente pode ser evitada por meio de técnicas de tingimento adequadas (incluindo a melhoria da difusão da solução no tecido, controle de pH ) e por meio dos auxiliares de igualização.

Auxiliares igualizantes reduzem principalmente a taxa de tingimento, aumentam a taxa de migração de corante no tecido e melhoram a compatibilidade dos corantes.

30 Agentes igualizantes podem também ter outros efeitos que não têm influência direta nas interações corante-fibra, mas mesmo assim exer-

cem um efeito positivo no tingimento. Estes incluem a solubilidade melhorada ou a estabilidade de dispersão do corante.

Auxiliares igualizantes podem exercer dois ou mais dos efeitos acima mencionados ao mesmo tempo. Auxiliares igualizantes podem ser divididos em dois grupos, aqueles que possuem uma afinidade pela fibra e aqueles que possuem uma afinidade pelo corante.

Auxiliares igualizantes com afinidade por corantes formam um composto de adição com o corante cuja estabilidade depende da concentração e normalmente é reduzida com o aumento de temperatura.

O equilíbrio de distribuição de corante entre o corante na solução e o corante na fibra é assim deslocado para o corante na solução. A concentração de corante aumentada na solução de corante torna possível que regiões do tecido que foram tingidas de uma maneira não igualitária se igualem em resultado da migração do corante.

Auxiliares igualizantes eficaz possuem uma afinidade com o corante que é suficiente para reduzir a taxa de absorção ou para aumentar a velocidade de migração. Diferenças no comportamento de absorção de diferentes corantes podem também ser igualadas de modo que os corantes em uma mistura de corantes possam ser transferidos em uma velocidade uniforme.

Auxiliares com afinidade com corantes podem também ser usados para igualar materiais previamente tingidos. Auxiliares com afinidade com fibras se transferem para as fibras em competição com o corante. Esta reação de competição reduz a velocidade de absorção e promove a velocidade de migração.

Tipos importantes de auxiliares igualizantes com afinidade com corante para poliamidas são tensoativos não-iônicos, compostos catiônicos ou compostos etoxilados.

Tipos de auxiliares igualizantes com afinidade com fibra para poliamidas são compostos catiônicos.

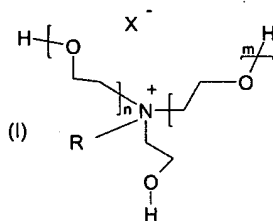
Auxiliares igualizantes usados para poliamidas são frequentemente compostos amínicos etoxilados, parcialmente quaternizados, como

divulgado, por exemplo na EP-A-135 198, EP-A-305 858 ou EP-A- 593 392.

Ainda continua a haver necessidade de agentes igualizantes ainda mais eficazes.

Foi agora verificado que , surpreendentemente, compostos amínicos quaternizados e etoxilados bastante específicos com base em ácidos graxos são muito úteis como agentes igualizantes para poliamidas.

A presente invenção provê, assim, um processo para tingimento de materiais de fibra compostos de poliamidas naturais e sintéticas, caracterizado pelo fato que um ou mais compostos de fórmula (I)



10

Onde

R é alquenila com insaturação simples ou dupla com 12 a 24 átomos de carbono,

X<sup>-</sup> é um ânion, e

(n+m) tem um valor médio na faixa de 14 a 29,

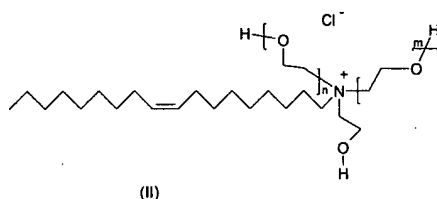
15 são usados como substância ativa de um agente igualizante.

O processo acima é vantajoso quando

R é um radical derivado de ácido oléico, ácido linoléico ou ácido linolênico ,

20 X<sup>-</sup> é cloreto, brometo, iodeto, metossulfato, sulfato, fosfato ou acetato e (n+m) tem um valor médio na faixa de 17 a 19.

Preferivelmente, a substância ativa é um compostos de fórmula (II)



onde (n+m) tem um valor médio na faixa de 17 a 19.

Vantajosamente, a substância ativa é usada como uma solução aquosa em que a concentração de substância ativa fica na faixa de 15% a 35% em peso.

5 É particularmente vantajoso quando a concentração de substância ativa na solução aquosa fica na faixa de 25% a 35% em peso e quando 0,1% a 5% em peso de substâncias supressoras de espuma estejam incluídas como aditivos adicionais.

O tingimento é usualmente realizado em um pH na faixa de 2 a 9, preferivelmente na faixa de 3 a 8, e especialmente na faixa de 4 a 7.

10 É ainda vantajoso quando a relação de licor fica na faixa de 3:1 a 50:1 no caso de um tingimento em batelada, preferivelmente na faixa de 5:1 a 20:1, e na faixa de 5:1 a 500:1 no caso de um tingimento contínuo, preferivelmente na faixa de 20:1 a 300:1.

15 X<sup>-</sup> representa um anion inorgânico ou orgânico usual como (cloreto, brometo, iodeto), sulfato, sulfonato, metossulfato, etilsulfato, hidróxido, fosfato, fosfonato ou acetato, sendo preferido o cloreto.

A presente substância ativa é conhecida (CAS No. 747377-35-1 e 133189-76-1) e é simples de preparar por alcoxilação da amina graxa correspondente. A alcoxilação pode também ser realizada com óxido de propileno em vez de óxido de etileno, ou óxido de etileno e óxido de propileno, aleatoriamente ou em bloco, mas exclusivamente aminas etoxiladas fornecem melhores resultados. Além disso, o alcoxilado obtido poderia ser completamente ou parcialmente sulfonado ou sulfatado, embora neste caso também as espécies não sulfonadas e não sulfatadas demonstrem maior eficácia. A substância ativa contém em geral 15 a 30 unidades de óxido de etileno (EO), preferivelmente 17 a 19 EO. A substância ativa é com particular preferência uma oleilamina com 17 a 19 EO, que foi quaternizada com 1 EO e contém cloreto como contra-íon.

20

25

Além das substâncias supressoras de espuma mencionadas, outros aditivos podem ser usados, como biocidas, se desejado ou necessário auxiliares dispersantes ou agentes umectantes, por exemplo alquila, alquenila ou aril poliglicol éteres sulfonados ou sulfatados, e se desejado ou

30

necessário desespumantes com base em óleo de silicone ou óleo mineral. É preferível usar 2-etilexilisononamida como substância supressora de espuma e um C<sub>12-15</sub>-álcool com 8 unidades de óxido de etileno e 4 unidades de óxido de propileno como componente umectante com um efeito supressor de espuma adicional.

Os exemplos que se seguem ilustram a invenção. A não ser que indicado o contrário, partes e % são em peso.

### MÉTODOS DE TESTE

Alguns métodos de teste bem-conhecidos dos técnicos no assunto serão agora descritos.

#### TESTE DE ESPUMA DE ROSS-MILES

O volume de espuma é medido após uma certa quantidade de líquido ter sido despejada de uma certa altura, instantaneamente e também após um minuto de espera.

Um cilindro de 1000 ml, graduado, com 60 mm de diâmetro interno e 430 mm de altura interna, é usado. O líquido de teste é deixado cair de um funil de separação de 2 l através de um capilar com 70 mm de comprimento e 2 mm de diâmetro interno de uma altura de 600 mm, medida a partir da saída do capilar acima do fundo do cilindro.

500 ml da solução a ser testada são adicionados ao funil de separação e deixados fluir para dentro do cilindro graduado na taxa de efluxo controlada por capilar de cerca de 0,17 l/min. Tão logo a solução inteira tenha saído, um cronômetro é iniciado e o volume inteiro (volume de espuma mais volume de solução) é lido na escala do cilindro. A leitura é repetida após um minuto.

O desempenho de espuma alcalina é testado usando uma concentração de tensoativo de 2 g/l em solução de NaOH de 2°Be em água desmineralizada com NaOH de 2°Be sendo equivalente a 12 g/l de NaOH sólido ou 30 ml/l de NaOH de 36°Be. A temperatura de teste fica na faixa de 20 a 25°C.

#### TESTE DE ESPUMA PELO MÉTODO DE FLUXO CONTÍNUO

Material: 1 cilindro alto graduado, bomba peristáltica, mangueira

de borracha, 2 tubos de vidro, 1 longo alcançando de 1 cm acima do fundo até o topo do cilindro e que é ligado por uma mangueira de borracha, que conduz através da bomba, a um segundo tubo de vidro pequeno situado no nível de um equipamento de Ross Miles típico.

- 5 Concentração: 2g/l de solução de teste de tensoativo em meio neutro ou alcalino

- Procedimento: 1,00 g de tensoativo é dissolvido em temperatura ambiente (sempre exatamente a mesma) em exatos 500 ml de água deionizada, sendo a mistura agitada até ser obtida uma solução ou mistura homogênea. Esta mistura é cuidadosamente introduzida no cilindro graduado de 1 l (previamente lavado com água deionizada), de modo que não seja formada nenhuma espuma. Um tubo de vidro transporta a solução do fundo (1 cm acima) do cilindro através de uma mangueira de borracha por meio de uma bomba peristáltica para o segundo tubo de vidro, onde a solução cai no cilindro. A solução é continuamente recirculada a 180 ml/min. A altura da espuma após 1 minuto, 5 minutos e 10 minutos é registrada. A bomba é desligada após 10 minutos. A altura da espuma 1 minuto após a bomba ter sido desligada também é registrada.

#### EFEITO IGUALIZANTE EM POLIAMIDA COM CORANTES ÁCIDOS : TESTE DE COLUNA

- 20 TE DE COLUNA

##### MATERIAL

Nylsuisse knit N66 Art. 2044

##### APARELHO DE TINGIMENTO

Colorstar com inserto especial para colunas

- 25 RAZÃO DE LICOR

15:1; água desmineralizada

##### CORANTES, TAMPÃO

- O tingimento foi realizado com várias concentrações de corantes ácidos mono- e dissulfonados com base em azo ou antraquinona, por exemplo, Acid Blue 40, Acid Blue 72, Acid Blue 280, Acid Red 57, Acid Red 266, Acid Red 299, Acid Orange 127, Acid Orange 156 ou suas misturas (corantes Nylosan® E e Nylosan® N da Clariant).

### LICORES DE TINGIMENTO: SOLUÇÃO TAMPÃO PH 5.

(série de concentrações sem agente igualizante e com 0%, 5%, 1%, 1,5%, 2%)

### CIRCULAÇÃO DE LICOR

- 5 35 ml/min, (5 l/min kg = 1/3 circulação/min)

### PROCEDIMENTO DE TINGIMENTO

- O licor é introduzido no equipamento de tingimento seguido, após o fluxo ter-se estabilizado, pelo material têxtil. Após aquecimento com potência total de temperatura ambiente até 98°C, o tecido é tratado a 98°C por 15 min, e então resfriado de volta a 70°C e subsequentemente enxaguado com água fria por 10 min.

### AVALIAÇÃO

#### AS COLUNAS DE TECIDO SÃO ILUSTRADAS COMO A SEGUIR:

- Amostras retiradas: a coluna de tecido é dividida em 4 partes iguais. Retirada de amostra da coluna: fundo, após 1/4, 1/2, 3/4 e topo. Avaliação: a penetração da coluna de substrato é avaliada.

A avaliação é feita visualmente contra o produto a ser comparado.

#### COMPOSIÇÃO DA INVENÇÃO (A PARTIR DAQUI REFERIDA COMO P1):

| Constituinte                                                                                              | %    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Substância ativa (oleilamina quaternizada com 17 a 19 EO, quaternizada com 1 EO, cloreto como contra-íon) | 20,0 |
| 2-etilexilisononamida                                                                                     | 0,10 |
| C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> álcool com 8 EO e 4 PO                                                   | 0,90 |
| Água desmineralizada                                                                                      | 79,0 |

#### OS SEGUINTE PRODUTOS FORAM TAMBÉM TESTADOS:

- P2: Oleilamina com 14 EO, quaternizado com 1 EO, acetato como contra-íon

P3: Oleilamina com 15 EO, não quaternizada

P4: amina graxa de sebo 8 EO

- 25 P5: amina graxa de sebo 7 EO quaternizada com 1 EO, cloreto como contra-íon

#### PRODUTOS COMPARATIVOS DA TÉCNICA ANTERIOR:



VI : uma beenilaminapropilamina etoxilada (Sandogen® NH da Clariant)

V2: uma amina graxa (C<sub>20</sub>-C<sub>22</sub>) de cadeia longa etoxilada e sulfonada misturada com uma amina graxa similar quaternizada e de cadeia longa.

### RESULTADOS:

onde: +++++ = igualização excelente; +++++ = igual; +++ = relativamente igual; ++ = ainda aceitável; + desigual; o = relativamente desigual; - = muito desigual; ----- = totalmente desigual.

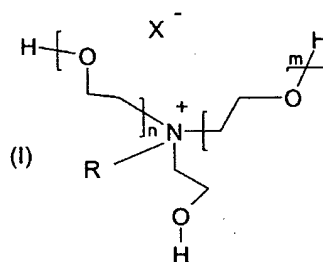
10 No teste de espuma, o valor reportado primeiro é o valor obtido após 10 min de circulação e o valor em parênteses representa o volume de espuma contido após a bomba ter ficado parada por 1 min.

|                                   | Penetração da coluna com corantes Nylosan N | Penetração da coluna com corantes Nylosan E | teste contínuo de espuma (2 g/l de substância, neutra, 60°C, 10 min de circulação) |
|-----------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| Sem auxiliar                      | Totalmente desigual (-----)                 | Totalmente desigual (-----)                 | 0(0)                                                                               |
| Com 0,25 % de P1                  | Ligeiramente desigual (+++)                 | Ligeiramente desigual (+++)                 | 50 (5)                                                                             |
| Com 0,5 % de P1                   | Moderadamente igual (++++)                  | Moderadamente igual (++++)                  | 50 (5)                                                                             |
| Com 1,0 % de P1                   | Igual (+++++)                               | Igual (+++++)                               | 50 (5)                                                                             |
| Com 2,0 % de P1                   | Igual (+++++)                               | Igual (+++++)                               | 50 (5)                                                                             |
| Com 0,25 % de P2                  | Não aceitável (++)                          | Não aceitável (++)                          | 320 (280)                                                                          |
| Com 0,25 % de P3                  | Desigual (+)                                | Desigual (+)                                | 300 (250)                                                                          |
| Com 0,25 % de P4                  | Muito desigual (-)                          | Muito desigual (-)                          | 200 (150)                                                                          |
| Com 0,25 % de P5                  | Relativamente desigual (0 a +)              | Relativamente desigual (0 a +)              | 250 (200)                                                                          |
| Técnica anterior com 0,25 % de V1 | Desigual (+)                                | Desigual (+)                                | 300 (200)                                                                          |
| Técnica anterior com 0,5 % de V1  | Ligeiramente desigual (+++)                 | Ligeiramente desigual (+++)                 | 300 (200)                                                                          |
| Técnica anterior com 0,5 % de V2  | Desigual (+)                                | Desigual (+)                                | > 700 (600)                                                                        |

Os resultados de teste mostraram que um montante tão pequeno quanto 0,5% da composição da invenção assegurará a penetração da coluna de poliamida ; isto é, as amostras de tecido são tingidas por igual, o que não é o caso nem pode ser feito sem auxiliar.

## REIVINDICAÇÕES

1. Processo para tingimento de materiais de fibras compostos de poliamidas naturais ou sintéticas caracterizado pelo fato que um ou mais compostos de fórmula (I)



5 Onde

R é alquenila com insaturação simples ou dupla com 12 a 24 átomos de carbono,

X<sup>-</sup> é um ânion, e

(n+m) tem um valor médio na faixa de 14 a 29,

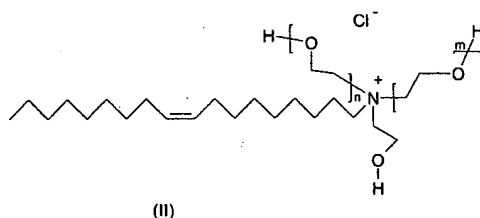
10 são usados como substância ativa de um agente igualizante.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que

R é um radical derivado de ácido oléico, ácido linoléico ou ácido linolênico ,

15 X<sup>-</sup> é cloreto, brometo, iodeto, metossulfato, sulfato, fosfato ou acetato e (n+m) tem um valor médio na faixa de 17 a 19.

3. Processo de acordo com a reivindicação 2 em que a substância ativa é um composto de fórmula (II)



Onde

(n+m) tem um valor médio na faixa de 17 a 19.

20 4. Processo de acordo com pelo menos uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato que a substância ativa é usada como uma solução aquosa onde a concentração da substância ativa is fica na fai

xa de 15% a 35% em peso.

5. Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato que a concentração da substância ativa na solução aquosa fica na faixa de 25% a 35% em peso e 0,1% a 5% em peso de substâncias supressoras de espuma são incluídas como aditivos adicionais.

6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato que o tingimento é efetuado em um pH na faixa de 2 a 9.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato que a razão de licor fica na faixa de 3:1 a 50:1 no caso de um tingimento em batelada e na faixa de 5:1 a 500:1 no caso de um tingimento contínuo.

8. Processo de acordo com a reivindicação a 7, caracterizado pelo fato que a razão de licor fica na faixa de 5 : 1 a 20: 1 no caso de um tingimento em batelada e na faixa de 20: 1 a 300: 1 no caso de um tingimento contínuo.

## RESUMO

Patente de Invenção: **"TINGIMENTO DE FIBRAS DE POLIAMIDA"**.

5 A presente invenção refere-se a um processo para tingimento de materiais de fibra compostos de poliamidas naturais ou sintéticas em que uma amina de ácido graxo alcoxilada e quaternizada, preferivelmente uma oleilamina, é usada como agente igualizante ("levelling agent"). O composto presente leva a tingimentos muito uniformes e é muito eficaz em baixas concentrações.