



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

(21) **PI0616895-7 A2**

(22) Data de Depósito: 29/09/2006
(43) Data da Publicação: 05/07/2011
(RPI 2113)



(51) *Int.Cl.:*
D06P 1/607 2006.01
D06P 3/14 2006.01

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

(30) Prioridade Unionista: 07/10/2005 EP 05 021865.0

(73) Titular(es): CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED

(72) Inventor(es): JEAN-PIERRE VIERLING, MANFRED
JUNGEN, RINO MARAZZI, UDO SCHMITT

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

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006066875 de 29/09/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/042408 de 19/04/2007

(57) Resumo: TINGIMENTO DE FIBRAS DE LÃ. A presente invenção refere-se a um processo para o tingimento de materiais de fibra compostos por lã, em que uma amina de ácido graxo alcoxilada e quaternizada, de preferência uma oleilamina quaternizada e etoxilada, é usada como um agente uniformizador. O presente composto gerar tingimentos muito uniformes e é muito eficaz a baixas concentrações.



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

5 A presente invenção refere-se a um processo para tingir lã ou materiais contendo lã com o auxílio de um agente uniformizador, para se obterem tingimentos uniformes.

Agentes ou auxiliares de uniformização são em geral auxiliares de tingimento de têxteis tensoativos, que têm a função de umectar completamente a mistura de fibra/fibra a ser tingida, de promover a penetração das fibras e de prevenir uma captação rápida demais dos corantes, o que pode
10 causar falta de uniformidade (formação de pontos) durante a operação de tingimento. Auxiliares de uniformização adequados incluem oleilsulfonatos, sulfonatos de álcool graxo, vários produtos de condensação de ácidos graxos, éteres alquila e alquilarila poliglicólicas e substâncias químicas tensoativas em geral.

15 A FALTA DE UNIFORMIDADE É CAUSADA POR:

- . substantividade elevada e variável do corante sobre a fibra;
- . afinidade elevada e variável da fibra pelo corante;
- . distribuição não uniforme da solução corante sobre a fibra;
- . diferenças de temperatura da fibra.

20 Uma uniformidade insuficiente pode ser prevenida por meio de técnicas de tingimento adequadas (incluindo uma melhor difusão da solução dentro do tecido, controle do pH) e por meio de auxiliares de uniformização.

Auxiliares de uniformização reduzem principalmente a taxa de tingimento, aumentam a taxa de migração do tingimento dentro da fibra e
25 melhoram a compatibilidade dos corantes.

Agentes uniformizadores também podem ter outros efeitos que não têm influência direta sobre as interações corante-fibra, mas que, todavia, exercem um efeito positivo sobre o tingimento. Esses incluem a melhor solubilidade ou a estabilidade de dispersão do corante.

30 Auxiliares de uniformização podem exercer dois ou mais dos efeitos acima mencionados ao mesmo tempo.

Os auxiliares de uniformização podem ser divididos em dois gru-

pos: aqueles que têm afinidade pela fibra e aqueles que têm afinidade pelo corante.

5 Auxiliares de uniformização com afinidade por corantes formam um composto de adição com o corante, cuja estabilidade é dependente da concentração e normalmente diminui com o aumento da temperatura.

10 O equilíbrio de distribuição de corante entre o corante na solução e o corante na fibra é, portanto, deslocado para o corante em solução. A concentração aumentada de corante na solução de corante torna possível que regiões do tecido que foram tingidas de maneira não uniforme fiquem uniformes como resultado da migração do corante.

15 Auxiliares de uniformização eficazes têm uma afinidade pelo corante que é suficiente para reduzir a taxa de absorção ou acelerar a taxa de migração. Diferenças no comportamento de absorção de diferentes corantes também podem ser uniformizadas, de modo que os corantes em uma mistura corante possam se deslocar a uma taxa uniforme.

Auxiliares com afinidade por corantes também podem ser usados para uniformizar materiais anteriormente tingidos. Auxiliares com afinidade por fibras competem na fibra com o corante. Essa reação de competição reduz a taxa de absorção e promove a taxa de migração.

20 Importantes tipos de auxiliares de uniformização com afinidade pelo corante para a lã são surfactantes não iônicos ou compostos etoxilados fracamente catiônicos.

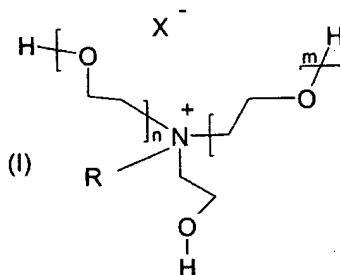
Importantes tipos de auxiliares de uniformização com afinidade pela fibra para a lã são compostos aniônicos.

25 Auxiliares de uniformização usados para lã freqüentemente são compostos de amina etoxilados, parcialmente quaternizados, conforme descritos, por exemplo, no DE-A-28 41 800.

Todavia, ainda há necessidade de agentes de uniformização ainda mais eficazes.

30 Descobriu-se, surpreendentemente, que compostos de amina quaternizados e etoxilados muito específicos, à base de ácidos graxos insaturados, são muito úteis como agentes uniformizadores para lã.

A presente invenção apresenta, portanto, um processo para o tingimento de materiais de fibra compostos por lã, caracterizados pelo fato de que um ou mais compostos de fórmula (I):



em que:

5 R é uma alcenila com insaturação simples ou dupla de 12 a 24 átomos de carbono;

X⁻ é um ânion; e

(n + m) têm um valor médio na faixa de 14 a 29;

são usados como substância ativa de um agente uniformizador.

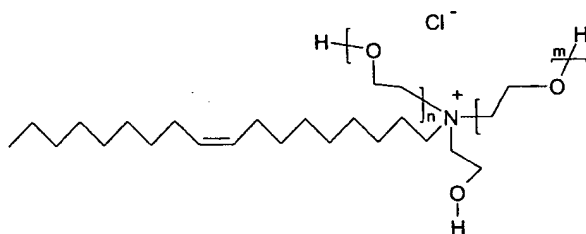
10 O PROCESSO ACIMA É VANTAJOSO QUANDO:

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

X⁻ é cloreto, brometo, iodeto, metossulfato, sulfato, fosfato ou acetato; e

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

De preferência, a substância ativa é um composto de fórmula (II):



em que:

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

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

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

- 5 Dependendo do corante, o tingimento normalmente é realizado a um pH na faixa de 2 a 9, de preferência na faixa de 3 a 8 e, particularmente, na faixa de 4 a 7.

Também é vantajoso quando a razão de lícor está na faixa de 2:1 a 80:1 no caso de um tingimento por bateladas, de preferência na faixa de 5:1 a 30:1, e na faixa de 5:1 a 500:1, no caso de um tingimento contínuo, de preferência na faixa de 20:1 a 300:1.

X⁻ representa um ânion inorgânico ou orgânico comum, como haletos (cloreto, brometo, iodeto), sulfato, metossulfato, fosfato ou acetato. Prefere-se o cloreto.

- 15 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 também pode ser realizada com óxido de propileno, em vez de óxido de etileno ou óxido de etileno e óxido de propileno, de forma aleatória ou como um bloco, mas aminas etoxiladas dão melhores resultados. Além disso, o alcoxilato obtido poderia ser completo ou parcialmente sulfonado ou sulfatado, embora aqui também espécies não sulfonadas e não sulfatadas demonstrem melhor eficácia. A substância ativa contém em geral de 15 a 30 unidades óxido de etileno (EO), de preferência de 17 a 19 EO. A substância ativa é, de maneira particularmente preferida, uma oleilamina com 17 a 19 EO, que foi quaternizada com 1 EO e contém cloreto como contra-íon.

Assim como as substâncias supressoras de espuma mencionadas, podem ser usadas aditivos adicionais como biocidas, caso desejado ou necessário, auxiliares de dispersão ou agentes umectantes, por exemplo, éteres alquila, alcenila ou arila poliglicólicos sulfonados ou sulfatados, éteres alquila, alcenila ou arila amina poliglicólicos sulfonados ou sulfatados e, caso desejado ou necessário, removedores de espuma à base de óleo de silicone

ou óleo mineral. É preferível usar 2-etilexilisononanamida como substância supressora de espuma e um C₁₂₋₁₅ álcool com 8 unidades óxido de etileno e 4 óxido de propileno como componente umectante, com um efeito supressor de espuma adicional.

- 5 O presente agente uniformizador não é apenas vantajoso com relação aos corantes reativos usados nos exemplos que se seguem, mas também apresenta boa eficácia com relação ao tingimento de lã com corantes ácidos.

EXEMPLOS

- 10 Os exemplos a seguir ilustram a invenção. A menos que declarado de outra forma, as partes e % estão em peso.

MÉTODOS DE TESTE

Alguns métodos de teste bem-conhecidos por aqueles versados na técnica serão agora descritos.

15 TESTE DE ESPUMA ROSS-MILES

O volume de espuma é medido depois que uma certa quantidade de líquido tiver sido vertida de uma certa altura, instantaneamente e também depois de uma espera de um minuto.

- 20 Usa-se um cilindro graduado de 1.000 mL, com 60 mm de diâmetro interno e 430 mm de altura. O líquido de teste é deixado verter de um funil separador de 2 L através de um capilar de 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.

- 25 500 mL da solução a ser testados são colocados no funil separador e deixados fluir para o cilindro graduado a uma taxa de efluxo controlada pelo capilar de cerca de 0,17 L/min. Assim que toda a solução tiver fluído, inicia-se um cronômetro, e o volume inteiro (volume de espuma mais volume de solução) é lido na escala do cilindro. A leitura é repetida depois de um minuto.

- 30 O desempenho da espuma alcolina é testado usando-se uma concentração de surfactante de 2 g/L em solução de NaOH a 2º Bé em água desmineralizada, com NaOH a 2º Bé sendo equivalente a 12 g/L de NaOH

sólido ou 30 mL/L de NaOH a 36° Bé. A temperatura de teste está na faixa de 20 a 35°C.

TESTE DE ESPUMA PELO MÉTODO DE FLUXO CONTÍNUO

Material: 1 cilindro graduado alto, bomba peristáltica, mangueira
5 de borracha, 2 tubos de vidro, 1 longo atingindo de 1 cm acima do fundo até a extremidade do cilindro e que está conectado por uma mangueira de borracha que leva, através da bomba, a um segundo tubo de vidro curto situado no nível de um aparelho de Ross Miles típico.

Concentração: 2 g/L de solução de teste de surfactante em meio
10 neutro ou alcalino.

Procedimento: 1,00 g de surfactante é dissolvido à temperatura ambiente (sempre exatamente a mesma) em exatamente 500 mL de água desionizada e agitado até se obter uma solução ou mistura homogênea. Essa mistura é cuidadosamente introduzida no cilindro graduado de 1 L (previamente lavado com água desionizada), de modo que não se forme nenhuma
15 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. Anota-se a altura da espuma depois de 1 minuto, 5 minutos e 10 minutos. A bomba é desligada depois de 10 minutos. A altura da espuma 1 minuto depois de a bomba ter sido desligada também é anotada.
20

EFEITO UNIFORMIZADOR NO TINGIMENTO REATIVO DE LÃ

Material
25 Gabardina de lã, pré-lavada.
Aparelho
Colorstar da Mathis com enxerto especial para colunas.
Condições de tingimento
Razão de lícor: 15:1; água desmineralizada
30 Fluxo: 35 mL/min (5 L/min.kg = 1/3 circulação/min)
Corante
O tingimento foi realizado usando-se várias concentrações (1/3

e 1/1 de profundidade padrão de tom) de corantes reativos mono e polifuncionais, por exemplo, Amarelo Reativo 125, Amarelo Reativo 176, Vermelho Reativo 49 ou suas misturas (corantes Drimaren® da Clariant) e também Drimaren® Azul W-RL.

5 LÍCOR DE TINGIMENTO

Agente uniformizador	x	x	%
Calc. sal de Glauber	5	5	%
Crist. de acetato de sódio	1	1	g/L
pH do ácido acético	5	5	

x = com e sem quantidades crescentes de agente uniformizador (por exemplo, 1 e 3%)

PROCEDIMENTO DE TINGIMENTO

O lícor é introduzido no aparelho de tingimento, seguido, depois que o fluxo tiver estabilizado, pelo material têxtil. Depois de aquecer com potência total à temperatura ambiente a 98°C, o tecido é tratado a 98°C durante 15 min e, então, resfriado de volta a 70°C e subsequente enxaguado com água fria durante 10 min.

AVALIAÇÃO

15 As colunas de tecido são ilustradas da seguinte maneira:

Amostra colhida: a coluna de tecido é dividida em 4 partes iguais. As amostras são tomadas da coluna: fundo, após 1/4, 1/2, 3/4 e topo.

Avaliação: avalia-se a penetração da coluna de substrato.

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

TESTE DE DIFERENÇAS DE COR FIBRA A FIBRA NO TINGIMENTO REATIVO DE LÃ

Material

Fibra de lã solta lavada, pronta para tingimento, lã não tratada.

25 Aparelho

Turby de Mathis com dispositivo para tingimento de substratos soltos.

Condições de tingimento

Razão de lícor: 20:1; água desmineralizada

Nível de circulação 10

Corante

O tingimento foi realizado com os mesmos corantes e concentrações da série de testes precedente.

5 LÍCOR DE TINGIMENTO

Agente uniformizador	x	x	%
Calc. sal de Glauber	5	5	%
Crist. de acetato de sódio	1	1	g/L
pH do ácido acético	5	5	

x = com e sem quantidades crescentes de agente uniformizador (por exemplo, 1 e 3%)

PROCEDIMENTO DE TINGIMENTO

10 O suporte de material carregado é introduzido no aparelho de tingimento, seguido pelo lícor de tingimento. 5 min à temperatura ambiente são seguidos por aquecimento a 1°C/min até 98°C, tingimento a 98°C durante 60 min, então, resfriamento de volta a 70°C e, subsequente, enxágue com água fria.

PÓS-TRATAMENTO

15 Os tingimentos anteriormente enxaguados são pós-tratados da seguinte maneira, no mesmo aparelho de tingimento, sem tingimento interveniente:

solução de amônia conc. a cerca de 25%: 1 mL/L

20 pH 8,5 – 9,0 (deve-se tomar cuidado para que assegurar que o pH permaneça nessa faixa durante o tempo de tratamento)

Começar à temperatura ambiente, aquecer com potência total a 85°C, tratar durante 20 min, então, enxaguar a frio.

AValiação

25 A fibra de lã solta, agora tingida, é avaliada visualmente. A finalidade da avaliação de diferenças de cor fibra a fibra é a de uniformizar as diferenças de tonalidade e/ou profundidade de tom entre a raiz da lã e a ponta da lã.

Classificação contra o tingimento sem agente uniformizador:

Nenhuma melhora, leve melhora (diferença ainda distinta entre

raiz/ponta, mas significativamente melhor do que sem agente uniformizador), melhora distinta (diferenças muito pequenas entre raiz/ponta), boa (nenhuma diferença entre raiz/ponta).

AUMENTO DO ACÚMULO DE COR NO TINGIMENTO REATIVO DE LÃ

- 5 Material
Gabardina de lã, pré-lavada.
Aparelho
Vistacolor da Mathis com dispositivo para tingimento por peças.
Condições de tingimento
- 10 Razão de lícor: 20:1; água desmineralizada
Nível de golpe 10, com torcedura
Corante
O tingimento foi realizado com os mesmos corantes e concentrações da série de testes precedente.

15 LÍCOR DE TINGIMENTO

Agente uniformizador	x	x	%
Calc. sal de Glauber	5	5	%
Crist. de acetato de sódio	1	1	g/L
pH do ácido acético	5	5	

x = com e sem quantidades crescentes de agente uniformizador (por exemplo, 1 e 3%)

PROCEDIMENTO DE TINGIMENTO

- 20 Os béqueres de tingimento cheios de lícor de tingimento são introduzido no aparelho de tingimento, seguido pela gabardina de lã sobre os veículos de material. 5 min à temperatura ambiente são seguidos por aquecimento a 1°C/min até 98°C, tingimento a 98°C durante 60 min, então, resfriamento de volta a 70°C e, subsequente, enxágüe com água fria.

PÓS-TRATAMENTO

- 25 Os tingimentos anteriormente enxaguados são pós-tratados da seguinte maneira, no mesmo aparelho de tingimento, sem tingimento interveniente:

solução de amônia conc. a cerca de 25%: 1 mL/L

pH 8,5 – 9,0 (deve-se tomar cuidado para assegurar que o pH

permaneça nessa faixa durante o tempo de tratamento)

Começar à temperatura ambiente, aquecer com potência total a 85°C, tratar durante 20 min, então, enxaguar a frio.

AVALIAÇÃO

- 5 A gabardina de lã, agora tingida, é avaliada colorimetricamente (intensidade da cor relativa e diferença de cor residual).

CLASSIFICAÇÃO CONTRA O TINGIMENTO SEM AGENTE UNIFORMIZADOR:

- 10 Nenhum aprofundamento da cor, leve aumento da profundidade do tom (0 – 25%), aumento distinto da profundidade do tom (25 – 40%), boa (40 – 100%)

***** = excelente

**** = muito bom

*** = bom

- 15 ** = regular

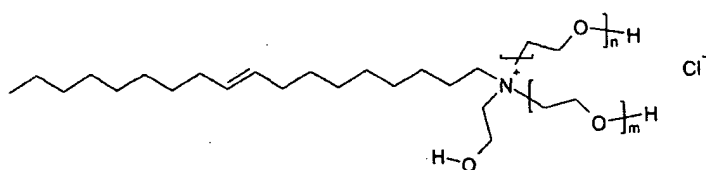
* = ruim

- = muito ruim

PRODUTOS TESTADOS

EXEMPLO 1:

- 20 A substância ativa utilizada (AS) tinha a seguinte fórmula:



Formulação: 34,5% de AS, 1,08% de C₁₂₋₁₅ álcool com 8 unidades óxido de etileno e 4 óxido de propileno, 0,12% de etilexilisononanamida, restante água.

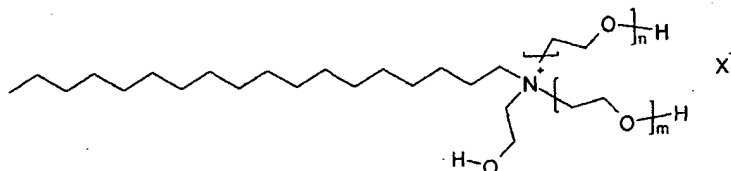
EXEMPLO 2:

- 25 Usou-se a mesma substância ativa do Exemplo 1.

Formulação: 34,5% de AS, 1,08% de C₁₂₋₁₅ álcool com 8 unidades óxido de etileno e 4 óxido de propileno, 0,12% de etilexilisononanamida, 2,0% de sulfonato de cumeno (40% em água), restante água.

EXEMPLO 3 (EXEMPLO COMPARATIVO):

A substância ativa utilizada tinha a seguinte fórmula, em que X⁻ é cloreto:



Formulação: 40% de AS em água.

EXEMPLO 4 (EXEMPLO COMPARATIVO):

- 5 A substância ativa utilizada era um composto conforme descrito no DE-A-2 841 800.

SUMÁRIO DAS AVALIAÇÕES

Exemplo 1	Nenhum		1,0%		3,0%	
	1/3	1/1	1/3	1/1	1/3	1/1
Teste de espuma contínua	0		70/10		70/10	
Nível de uniformização	-	-	****	****	*****	*****
Teste de diferenças de cor fibra a fibra	nenhuma	nenhuma	distinta	distinta	distinta	distinta
Aprofundamento de cor	---	---	leve	bom	nenhum	bom

Exemplo 2	Nenhum		1,0%		3,0%	
	1/3	1/1	1/3	1/1	1/3	1/1
Teste de espuma contínua	0		60/5		60/5	
Nível de uniformização	-	-	****	****	*****	*****
Teste de diferenças de cor fibra a fibra	nenhuma	nenhuma	distinta	distinta	distinta	distinta
Aprofundamento de cor	---	---	leve	bom	nenhum	bom

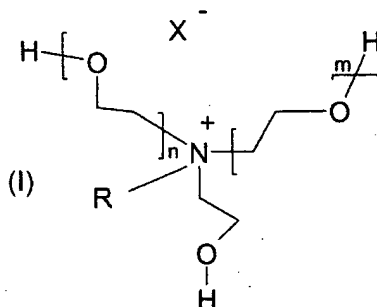
Exemplo 3 (compara- ção)	Nenhum		1,0%		3,0%	
	1/3	1/1	1/3	1/1	1/3	1/1
Teste de espuma contínua	0		> 500/> 500		> 500/> 500	
Nível de uniformi- zação	-	-	***	****	****	*****
Teste de diferenças de cor fibra a fibra	ne- nhuma	nenhuma	distinta	distinta	distinta	distinta
Aprofundamento de cor	---	---	nenhum	bom	nenhum	bom

Exemplo 4 (compara- ção)	Nenhum		1,0%		3,0%	
	1/3	1/1	1/3	1/1	1/3	1/1
Teste de espuma contínua	0		> 500/> 500		> 500/> 500	
Nível de uniformi- zação	-	-	***	***	***	***
Teste de diferenças de cor fibra a fibra	ne- nhuma	nenhuma	distinta	distinta	distinta	distinta
Aprofundamento de cor	---	---	leve	bom	leve	bom

Todos os exemplos da invenção foram melhores que os produtos da técnica anterior.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para tingimento de materiais de fibra compostos por lã, caracterizado pelo fato de que um ou mais compostos de fórmula (I)



em que

5 R é uma alcenila com insaturação simples ou dupla de 12 a 24 átomos de carbono;

X⁻ é um ânion; e

(n + m) têm um valor médio na faixa de 14 a 29;

são usados como substância ativa de um agente uniformizador.

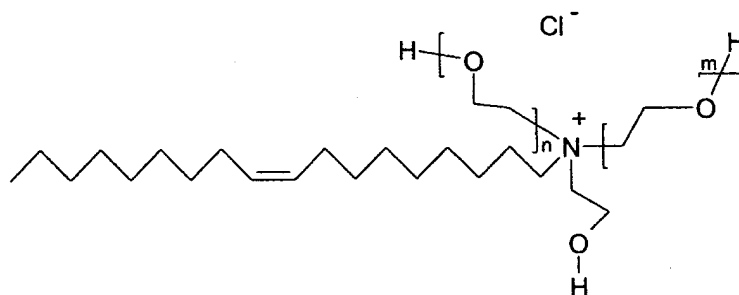
10 2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, em que:

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

X⁻ é cloreto, brometo, iodeto, metossulfato, sulfato, fosfato ou acetato; e

15 (n + m) têm 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)



em que

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

4. Processo, de acordo com pelo menos uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a substância ativa é usada como uma solução aquosa, em que a concentração de substância ativa está na faixa de 15% a 35% em peso.

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

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

15 7. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 6, caracterizado pelo fato de que a razão de lícor está na faixa de 2:1 a 80:1, no caso de um tingimento por bateladas, e na faixa de 5:1 a 500:1, no caso de um tingimento contínuo.

8. Processo, de acordo a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que a razão de lícor está na faixa de 5:1 a 30:1, no caso de um tingimento por bateladas, e na faixa de 20:1 a 300:1, no caso de um tingimento contínuo.

PI0616895-J

RESUMO

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

A presente invenção refere-se a um processo para o tingimento de materiais de fibra compostos por lã, em que uma amina de ácido graxo alcoxilada e quaternizada, de preferência uma oleilamina quaternizada e e-
5 toxilada, é usada como um agente uniformizador. O presente composto gerar tingimentos muito uniformes e é muito eficaz a baixas concentrações.