



(I O) INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
PORTUGAL

(11) *Número de Publicação:* PT 91845 B

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6)
D06P001/22 A

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) <i>Data de depósito:</i> 1989.09.28	(73) <i>Titular(es):</i> BASF AKTIENGESELLSCHAFT CARL-BOSCH STRASSE 38 6700 LUDWIGSHAFEN DE
(30) <i>Prioridade:</i> 1988.09.30 DE 3833194	
(43) <i>Data de publicação do pedido:</i> 1990.03.30	(72) <i>Inventor(es):</i> ULRICH BAUMGARTE DE PETER FREYBERG DE SIGISMUND HEIMANN DE JOCHEN MANGOLD DE MICHELE VESCIA DE
(45) <i>Data e BPI da concessão:</i> 11/94 1994.11.21	(74) <i>Mandatário(s):</i> AMÉRICO DA SILVA CARVALHO RUA CASTILHO 201 3º AND. ESQ. 1070 LISBOA PT
(54) <i>Epígrafe:</i> PROCESSO PARA O TINGIMENTO DE MATERIAIS TÊXTEIS FEITOS DE FIBRAS DE CELULOSE	
(57) <i>Resumo:</i>	

[Fig.]

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 91 845

REQUERENTE: BASF AKTIENGESELLSCHAFT, alemã, industrial ,
com sede em 6700 Ludwigshafen, República
Federal da Alemanha.

EPÍGRAFE: " PROCESSO PARA O TINGIMENTO DE MATERIAIS
TÊXTEIS FEITOS DE FIBRAS DE CELULOSE "

INVENTORES: Ulrich Baumgarte, Peter Freyberg, Sigismund
Heimann, Jochen Mangold, Michele Vescia.

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris
de 20 de Março de 1883.

República Federal da Alemanha, em 30 de
Setembro de 1988, sob o nº P 38 33 194.2.

Wifama

P. I, Nº. 91.845

MEMÓRIA DESCRITIVA DO INVENTO

para

"PROCESSO PARA O TINGIMENTO DE MATERIAIS
TÊXTEIS FEITOS DE FIBRAS DE CELU-
LOSE"

que apresenta

BASF AKTIENGESELLSCHAFT, alemã, industrial,
com sede em 6700 Ludwigshafen, Repú-
blica da Alemanha

RESUMO:

A invenção refere-se a um processo para o tingimento de materiais têxteis feitos de fibras celulósicas ou de misturas de fibras celulósicas com fibras sintéticas compreendendo empregarem-se misturas de agentes redutores constituídas por

- a) ditonito de sódio e/ou dióxido de tio-ureia e
- b) compostos de alfa-hidroxicarbonilo, numa proporção em peso compreendida entre 1:1 e 1:15 e um valor de pH do ba-
nho igual a pelo menos 13, a uma temperatura superior a
75°C.

Wifaria⁻²⁻

Durante o tingimento de materiais têxteis que são feitos de fibras de celulose ou contêm fibras de celulose em mistura com fibras sintéticas, com corantes de cuba, trabalha-se em meio alcalino-aquoso na presença de agentes de redução e, eventualmente, outras substâncias auxiliares usuais a temperaturas de, por exemplo, 45 a 60°C e, em seguida, aprontam-se os tingimentos com o enxaguamento, oxidação e ensaboamento do material têxtil. Os agentes de redução mais conhecidos, que nos tingimentos em cuba são empregados para os materiais têxteis que contêm fibras de celulose, são o ditonito de sódio, o dióxido de tio-ureia (ácido formamido-no-sulfínico) e a hidroxí-acetona. Assim, por exemplo, a partir da patente DE-OS 20 11 387 tornou-se conhecido o emprego do dióxido de tio-ureia como agente redutor para o tingimento em cuba dos têxteis que contêm fibras de celulose. Como se tornou conhecido, além disso, a partir desta publicação, a redução dos corantes de cuba pode ser efectuada adicionalmente em presença da glucose, para impedir que corantes sensíveis sejam "reduzidos em excesso". De acordo com os dados citados nos exemplos, a glucose é empregada em proporção reduzida, relativamente à quantidade do dióxido de tio-ureia. A uniformidade dos tingimentos em cuba, que dessa forma são obtidos, precisa, no entanto, de um aperfeiçoamento.

A partir da patente DE-PS 2 164 463 tornou-se conhecido um processo para o tingimento e a estampagem de materiais têxteis com corantes de cuba, pelo qual se efectua a redução dos corantes de cuba em meio aquoso, com um valor do pH de pelo menos 12, com hidróxido de acetona em presença de compostos quinóides, os quais são solúveis em água nas condições de tingimento. Neste caso, uma desvantagem consiste em que os compostos quinóides devem ser empregados conjuntamente e o número de corantes de cuba apropriados para es-

Wifaria⁻³⁻

te processo é limitado.

A presente invenção tem o objectivo de pôr à disposição um processo para o tingimento de materiais têxteis, que são constituídos por fibras de celulose ou que contêm fibras de celulose em mistura com fibras sintéticas, num meio aquoso alcalino com corantes de cuba em presença de misturas de agentes de redução, e para o acabamento dos tingimentos, no qual se obtêm tingimentos com melhor uniformidade, do que nos processos de tingimento conhecidos.

O objectivo é alcançado de acordo com a invenção pelo facto de se empregarem, como misturas de agentes redutores, combinações de:

a) ditonito de sódio e/ou dióxido de tio-ureia, e

b) compostos de alfa-hidroxi-carbonilo,

numa proporção em peso de 1:1 até 1:15 e o tingimento é realizado a valores do pH de pelo menos 13, assim como a temperaturas superiores a 75°C.

Os materiais têxteis são constituídos por fibras de celulose ou contêm fibras de celulose em mistura com outras fibras. Eles podem estar sob qualquer forma de processamento, por exemplo como flocos, fita de cardas, fio, tira, tecidos ou malhas. No caso das fibras de celulose, pode tratar-se, ou de celulose natural, ou de celulose regenerada, como lã celulósica ou fibras "polynosic". O processo de acordo com a invenção é especialmente adequado para o tingimento de algodão mercerizado, algodão em bruto, assim como para o tingimento de fios em bruto, que estão sob a forma de tira ou de bobina cruzada. As fibras sintéticas, que estão misturadas com as fibras de celulose nos materiais têxteis, são por exemplo fibras de poliéster ou fibras de poliamida sintética. As fibras de celulose natural ou regenerada são tingidas com corantes de cuba. No caso dos corantes de cuba,

trata-se principalmente de corantes antraquinóides e indigóides. Os corantes podem ser, desde há muito tempo, obtidos no mercado e estão documentados no Colour Index, veja-se Colour Index, 3ª. edição, 1971, volume 3, páginas 3719-3844 e volume 4, C.I. nº.58000-74000, Society Dyers and Colourists, Inglaterra.

Os processos para o tingimento de fibras celulósicas com corantes de cuba em presença de misturas de agentes redutores já foram tratados acima, a respeito do actual estado da técnica. Em relação ao material têxtil, precisa-se, para o caso, de 0,01 a 10% em peso de corante de cuba, ou de uma mistura de vários corantes de cuba. O tingimento dos materiais têxteis pode decorrer, por exemplo, num longo banho aquoso, com uma proporção de banho de 1:5 até 1:40, preferivelmente entre 1:8 e 1:20, ou também num processo contínuo, por exemplo o processo de impregnação. Neste caso, trabalha-se com proporções de banho desde 1:0,5 até 1:3. De acordo com a invenção, a redução dos corantes de cuba processa-se em meio aquoso, com valores do pH de pelo menos 13 e com misturas de agentes de redução constituídas por

- a) ditionito de sódio e/ou dióxido de tio-ureia (ácido formamidino-sulfínico)
 - b) compostos de alfa-hidroxi-carbonilo,
- numa proporção em peso compreendida entre 1:1 e 1:15, a temperaturas acima dos 75°C.

Como componente a) das misturas de agentes redutores, emprega-se o ditionito de sódio, o dióxido de tio-ureia ou também misturas de ditionito de sódio e dióxido de tio-ureia, em qualquer proporção desejada. Como componente a) emprega-se, preferivelmente, o ditionito de sódio.

Como componente b) das misturas dos agentes de redução entram em consideração os compostos de alfa-hidroxi-

- 5 -
Wifama

-carbonilo. Compostos de alfa-hidroxi-carbonilo apropriados são, por exemplo, monohidroxi-acetona (em seguida designata "hidroxiacetona"), dihidroxi-acetona, aldeído glicólico, dihidroxi-butanona, o 2,3-dihidroxi-acril-aldeído conhecido por triose-reductono, ácido ascórbico e ciclopenteno-diol-2,3-ona-1. Os compostos deste tipo são chamados reductonos e reductonatos. Outros exemplos dos compostos deste tipo são o triose-reductono e o ácido de redução, que se obtém, por exemplo, por meio da decomposição, ácida ou alcalina, da glucose, dos sacarídeos ou polissacarídeos, tais como o amido, o melaço e a pectina. Deste grupo de agentes de redução interessa, preferivelmente, a hidroxi-acetona. É também possível, evidentemente, empregar misturas de diversos compostos de alfa-hidroxi-carbonilo como componente b) das combinações a serem empregadas de acordo com a invenção, por exemplo misturas de hidroxiacetona e glucose.

Preferivelmente emprega-se, como mistura de agentes de redução, uma combinação formada por:

- a) ditionito de sódio, e
- b) hidroxiacetona

na proporção em peso de 1:2 até 1:10. O tingimento é efectuado a valores de pH de pelo menos 13. Para isso precisa-se, ao contrário daqueles processos de tingimento, nos quais se emprega o ditionito de sódio como único agente de redução, uma maior quantidade de um álcali. O valor do pH do meio de tingimento aquoso é regulado, preferivelmente, por adição de lixívia sódica ao banho. Também podem ser empregadas outras bases, como por exemplo lixívia de potássio. Um valor de pH de pelo menos 13 é conseguido pela adição de pelo menos 20 ml por cada litro do banho em lixívia sódica de 38° Bé, preferivelmente mais de 25 ml/litro de lixívia sódica a 38° Bé. Os materiais têxteis são introduzidos, para o tingi

- 6 -
Wifaria

mento, num banho aquoso-alcalino, que contém o corante de cuba e as misturas de agentes de redução a serem empregadas de acordo com a invenção, e, eventualmente, outros agentes auxiliares do tingimento usuais. O material têxtil é atingido no banho a temperaturas acima de 75° e até 120°, preferivelmente entre 80° e 105°. Na medida em que devem ser aplicadas temperaturas de tingimento superiores aos 100°C, o tingimento é realizado nas aparelhagens de pressão que são para isso usuais. Nestas condições, os corantes de cuba tornam-se solúveis espalham-se pelo material têxtil. O tempo de tingimento é de cerca de 30 a 120 minutos. As misturas dos agentes de redução são empregados em quantidades de 1 a 20, preferivelmente de 2 a 10 gramas por litro, nos banhos.

O material têxtil que após o tratamento no banho de tingimento contém o corante de cuba na forma leuco, é em seguida tratado de forma usual, a fim de completar os tingimentos. Para isso, primeiramente o material têxtil é oxidado segundo os processos usuais no tingimento em cuba. Após a oxidação, o material têxtil é enxaguado e ensaboado. O acabamento dos tingimentos pode também ser efectuado, de forma que o material têxtil, que contém o corante de cuba sob a forma leuco, é inicialmente enxaguado, e em seguida oxidado e depois ensaboado.

O processo de acordo com a invenção pode também ser efectuado, evidentemente, em presença de agentes de igualização usuais para o tingimento em cuba, por exemplo, em presença de polivinil-pinolidona ou de poliamidas solúveis em água, que já são conhecidas por exemplo desde a patente DE-PS 1 125 881. Durante o tingimento dos materiais têxteis feitos de algodão mercerizado ou de algodão bruto, empregam-se adicionalmente, como agentes auxiliares de tingimento, homopolimerizados do ácido acrílico ou do ácido metacrílico, copolimerizados do ácido acrílico ou do ácido metacrílico com

Wifaria⁻⁷⁻

outros monómeros, por exemplo metacrilamida, acrilamida, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, éster do ácido acrílico, éster do ácido metacrílico, assim como o ácido maleíco, e ainda os sais de álcalis ou de amônio dos copolímeros ou homopolímeros que contêm grupos carboxilo. Além disso, são adequados os copolímeros feitos de ácidos maleíco e estireno, ácido maleíco e ésteres de vinilo ou ácido maleíco e éteres de vinilo. Os polímeros que interessam têm viscosidades (medidas com o viscosímetro de queda de esferas segundo Höppler, a 20°C, consoante DIN 53 015) de 1 a 300 mPas em solução aquosa a 7,5% em peso, que é regulada para um valor de pH de 9 com lixívia de sódio. O emprego desses polímeros nos tingimentos em cuba nas quantidades de 0,05 a 2% em peso relativamente ao material para tingimento é já conhecido da patente DE-PS 2 444 823.

As vantagens do processo de acordo com a invenção consistem numa melhor uniformidade dos materiais têxteis que contêm fibras de celulose tingidas. Isto refere-se, especialmente, aqueles materiais têxteis, que são difíceis de tingir uniformemente, como por exemplo o algodão mercerizado, em especial o fio de algodão mercerizado sob a forma de cordão ou de linha de algodão em bobinas especialmente grandes (por exemplo, bobinas com mais de 1200 g de linha). Além disso, em comparação com as misturas de agentes de redução conhecidas, obtêm-se tingimentos uniformes com corantes de cuba ou combinações de corante de cuba, nas quais ocorrem especiais problemas de uniformidade nos materiais tingidos. Uma outra vantagem do processo segundo a invenção reside em que a poluição das águas residuais vindas do processamento dos têxteis necessita de menos tratamento do que o emprego isolado de ditionito de sódio e de dióxido de tiourea.

As partes indicadas nos exemplos são partes em peso, as indicações em percentagem são percentagens em peso.

EXEMPLO 1

Um fio de novelo de algodão mercerizado é pré-reticulado inicialmente num aparelho para tingimento de fios usual no mercado, pelo que o artigo é tratado com 3 g/l de um éster de dietil-hexilo e ácido fosfórico, como reticulante, durante 15 minutos na temperatura ambiente, sob permanente bombeamento do banho de tingimento no aparelho de tingimento. O fio assim reticulado, feito de algodão mercerizado, é em seguida tingido num banho com a proporção de 1:20, a 100°C, e o banho tem a seguinte composição:

1 parte do corante de cuba, C.I. 69825, azul,
40 partes da solução aquosa de hidróxido de sódio 38° Bé,
2 partes de dititionito de sódio,
4 partes de hidroxacetona,
1 parte de poliacrilato de sódio (peso molecular 60.000)
952 partes de água.

O banho é aquecido até 100°C durante 30 minutos. Tinge-se durante 45 minutos, a 100°C, em seguida arrefece-se e apronta-se o tingimento conforme é habitual. Obtém-se um fio de novelo tingido de azul, uniformemente, com uma boa penetração do tingimento e purezas muito boas.

A boa uniformidade do tingimento dentro do fio e entre os diferentes fios pode ser reconhecida nitidamente, quando se produzem peças de malha com o fio de um novelo e com um fio de novelos diversos.

EXEMPLO 2

Um fio de algodão cru é tratado num aparelho de tingimento usual no mercado, com bobinas de cruzeta, com um banho aquoso, que contém 3 g/litro de dietil-hexil-éster e

Wifânia⁹

ácido fosfórico como reticulante, durante 15 minutos, na temperatura ambiente sob um bombeamento permanente do meio aquoso. O fim assim reticulado, feito de algodão crú, é em seguida tingido num banho com a proporção de 1:15 e que tem a seguinte composição:

0,8 partes do corante de cuba C.I. 69525, de tom verde oliva,

30 partes de lixívia sódica aquosa 38° Bé,

1 parte de ditionito de sódio,

4 partes de hidroxí-acetona,

1 parte de poliacrilato de sódio, com uma viscosidade de 35 mPas (solução aquosa a 30%, a 20°C),

963,2 partes de água.

Depois de se ter aquecido o banho acima descrito até 60°C, o banho é bombeado durante 10 minutos a 60°C. Em seguida, aquece-se o banho sob um permanente bombeamento dentro de 15 minutos, até 90°C e tinge-se o material têxtil durante 40 minutos a 90°C. Em seguida, o banho é arrefecido até 60°C e o tingimento é aprontado conforme o usual, nomeadamente o enxaguamento com água, a oxidação com 1 ml/l de superóxido de hidrogénio a 40% e o ensaboamento em fervura com um banho que contém 0,5 g/l de um produto de adição de 25 moles de óxido de etileno em 1 mol de um álcool gordo em C₁₂-C₁₈.

Obtém-se um material têxtil de cor uniforme cinza-verde oliva, com muito boa penetração e boas resistências. A boa uniformidade do tingimento em bobina de cruzeta foi claramente constatada pelo facto de se ter produzido peças de malha, nas quais as camadas internas dos fios e as camadas externas dos fios de uma bobina de cruzeta foram inter-lizados numa malha. Neste caso não se determinaram nenhuma

diferenças quanto à tonalidade e intensidade do tom entre as camadas externas e internas dos fios.

EXEMPLO 3

Artigos de trama de algodão prontos para o tingimento, foram tingidas num aparelho de tingimento usual, com bombas fechadas, que foram accionadas durante todo o processo de tingimento, num banho aquoso, que continha os seguintes componentes:

0,3 % do corante de cor laranja, C.I. 69025, e
0,5 % do corante de cuba azul C.I. 59800 (relativamente ao peso do artigo de trama de algodão seco),
30 ml/l de solução de hidróxido de sódio aquosa (38° Bé),
0,3 g/l de ditionito de sódio, e
3 g/l de hidróxi-acetona.

A proporção do banho era de 1:20. O banho foi aquecido até 60°C. Nesta temperatura, operou-se inicialmente apenas com metade do material de tingimento e adicionou-se a segunda metade cinco minutos depois. Os dois pedaços de tecido foram então tingidos totalmente, em conjunto, com accionamento permanente das bombas, enquanto o banho era aquecido até 80°C durante 10 minutos e depois permaneceu a 80°C por 30 minutos. A seguir aprontou-se o tingimento de forma usual, em que o tecido foi lavado com água, oxidado com 1 ml/l de superóxido de hidrogénio e ensaboado, a 90 até 100°C, com um agente de enxaguamento usual no comércio.

Os dois corantes 3 e 4, utilizados para o tingimento, possuem uma distinta capacidade de migração e espalham-se rapidamente de forma diferente.

Portanto, não era de esperar que o pedaço de teci

Wifaria¹¹⁻

do adicionado mais tarde correspondesse ao pedaço de tecido que desde o início estava no banho de tingimento, quanto à tonalidade e intensidade da côr. No entanto, o exemplo demonstrou que os dois pedaços de tecido estavam tingidos com uma côr quase igual e, portanto, tinha sido conseguida uma boa uniformidade.

EXEMPLO 4

Repetiu-se o Exemplo 3, com a excepção de que agora o banho continha, em vez das quantidades de solução de hidróxido de sódio indicadas no Exemplo 3, ditionito de sódio e hidroxí-acetona nas seguintes quantidades:

35 ml/ de solução de hidroxí de sódio, aquosa, a 38° Bé,
0,5 g/l de ditionito de sódio e
3,5 g/l de hidroxí-acetona.

Obtiveram-se dois tingimentos nos pedaços de tecido que mal se distinguíam quanto à profundidade e tonalidade da côr. Mesmo nestas condições de tingimento desfavoráveis, obteve-se uma boa uniformidade.

Exemplo de comparação 1:

Repetiu-se a receita de tingimento do Exemplo 3, com os corantes 3 e 4, com as excepções de que o banho aquoso - tal como na forma de processamento usual consoante o processo IN - continha 12 ml/l de solução aquosa de hidróxido de sódio a 38° Bé e 3 g/l de ditionito de sódio, como único agente de redução. Neste modo operacional obtêm-se peças de tecido tingidas de maneira nitidamente diferente. A peça de tecido adicionada posteriormente estava tingida com uma côr azul nitidamente mais clara e menos intensa.

Exemplo de comparação 2:

Wifaria¹² -

A forma operacional indicada no Exemplo 3 foi repetida com as exceções de que, novamente, o banho de tingimento continha 2,5 g/l de ditionito de sódio e 0,5 g/l de hidróxi-acetona. A quantidade de solução de hidróxido de sódio permaneceu igual. Com esta forma operacional obtiveram-se dois pedaços de tecido tingidos de forma claramente desigual. O pedaço de tecido adicionado mais tarde tinha uma cor azul nitidamente mais clara e menos profunda.

Exemplo de comparação 3:

A forma processual indicada no Exemplo 3 foi repetida com a exceção de que se aplicaram 20 ml/l de uma solução aquosa de hidróxido de sódio a 38° Bé, 2,5 g/l de ditionito de sódio e 2 g/l de hidróxi-acetona. Obtiveram-se, também neste caso, dois pedaços de tecido tingidos de forma claramente diferente, dos quais o pedaço de tecido adicionado mais tarde está tingido com uma cor azul mais clara e menos profunda.

Américo da Silva Carvalho^{13 -}

REIVINDICAÇÕES:

1ª. - Processo para o tingimento de materiais têxteis que são feitos de fibras de celulose ou contêm fibras de celulose em mistura com fibras sintéticas, em meio aquoso alcalino com corantes de cuba em presença de misturas de agentes redutores e de agentes de acabamento dos tingimentos, caracterizado pelo facto de se empregarem, como misturas de agentes redutores combinações de

a) ditonito de sódio e/ou dióxido de tio-ureia, e

b) compostos de alfa-hidroxicarbonilo,

numa proporção em peso compreendida entre 1:1 e 1:15, e o tingimento ser realizado a valores de pH de pelo menos 13, assim como a temperaturas superiores a 75°C.

2ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se empregarem combinações de

a) ditonito de sódio e

b) hidroxiacetona,

proporção em peso desde 1:2 até 1:10.

Lisboa, 28 de Setembro de 1989

O Agente Oficial da Propriedade Industrial

Américo da Silva Carvalho

Américo da Silva Carvalho

Agente Oficial de Propriedade Industrial

R. Castilho, 201-3. E-1000 LISBOA

Telefs. 65 13 39 - 65 46 13