

91.646



MEMORIA DESCRITIVA

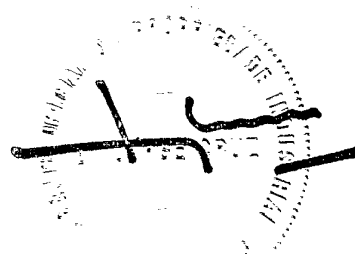
Resumo

O presente invento diz respeito a um processo para o tingimento e impressão com corantes reactivos ou corantes de enxofre hidrossolúveis em ausência de álcalis ou de agentes de redução.

=====

HÖECHST AKTIENGESELLSCHAFT

"PROCESSO PARA TINGIMENTO E IMPRESSÃO COM CORANTES REACTIVOS OU CORANTES DE ENXOFRE HIDROSSOLUVEIS EM AUSÊNCIA DE ALCALIS OU DE AGENTES DE REDUÇÃO".



Trata-se previamente o material têxtil com um agente humectante e um produto de reacção de polietilenoimina e um agente de alquilação bifuncional. Posteriormente tingem-se com corantes reactivos ou corante de enxofre hidrossolúveis, contudo sem adição de álcali, termofixa-se e apresta-se de modo usual.



O presente invento diz respeito a um processo para tingimento e impressão com corantes reactivos ou corantes de enxofre hidrossolúveis em ausência de alcalis ou de agentes de redução.

Na Patente US-A 4 806 126 foi descrito que se pode tingir e imprimir fibras de celulose com corantes reactivos e também com corantes de enxofre hidrossolúveis sem agentes alcalinos e de redução, quando o material têxtil é previamente tratado com um agente humectante e um produto de reacção quaternizado de polietilenoimina com um agente de alquilação bifuncional, tingindo-se posteriormente por processos usuais, contudo sem álcalis e agentes de redução, com corantes reactivos ou corantes de enxofre hidrossolúveis e apresentando-se os tingimentos por enxaguamento, ensaboamento e secagem. Processos usuais são o processo de permanência a frio-foulardagem bem como o tingimento pelo processo de extracção.

Foi agora comprovado que se podem fixar os corantes citados nesse processo não apenas pelo processo de permanência a frio-foulardagem e pelo processo de extracção sobre as fibras, mas também por um processo de termofixação.

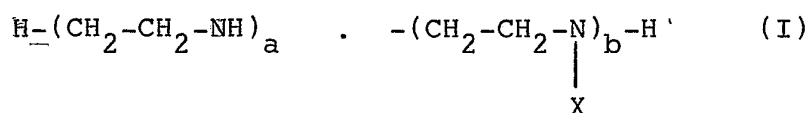
O objectivo do invento é assim um processo para o tingimento e impressão com corantes reactivos ou corantes de enxofre hidrossolúveis em ausência de agentes alcalinos ou de redução, no qual o material têxtil a ser tingido é previamente tratado com um agente humectante e um produto de reacção eventualmente quaternizado de polietilenoimina com um agente de alquilação bifuncional, tingido posteriormente com os corantes citados, seco, termofixado e aprestando de modo usual.



O processo do invento apresenta a vantagem de se evitarem os prolongados tempos de permanência do processo de permanência a frio-foulardagem (por exemplo 8 a 12 horas).

Um agente auxiliar preferido para o pré-tratamento é conhecido através da Patente US 4 588 413. Na referida patente, o agente auxiliar é utilizado exclusivamente para o pós-tratamento de tingimentos com corantes reactivos. Um pré-tratamento com esse agente auxiliar e um tingimento posterior sem álcalis não são ali descritos. Um processo exclusivamente para o pós-tratamento de tingimentos reactivos com compostos de estrutura semelhante está também descrito na patente britânica 2 006 279.

A polietilenoimina necessária para a preparação dos agentes de pré-tratamento a serem empregados de preferência, correspondem à fórmula I

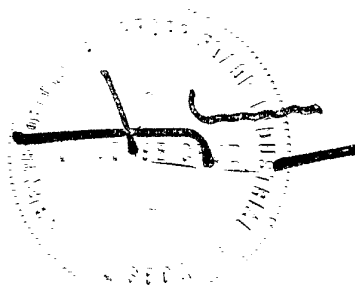


em que

X é um radical da fórmula $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH})_c-\text{H}$

a e b, independentes entre si, são números de 0 a 600, sendo que a soma de a+b é um número de 50 a 600 e

c é um número de 0 a 50.



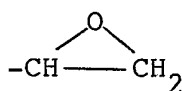
Isto significa que a polietilenoimina empregada representa uma molécula, na qual existem as pedras estruturais -NH_2 , >NH e -N< , que são ligadas entre si por grupos etileno. Em total, a polietilenoimina contém cerca de 50 a 600 unidades de estilenoimina. Nos produtos comerciais usuais, as funções azoto primário, secundário e terciário encontram-se em proporção numérica de cerca de 1:2:1.

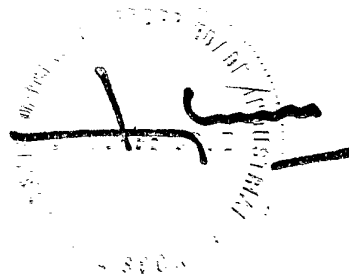
Para reacção com a etilenoimina da fórmula I podem-se empregar, em principio, todos os agentes de alquilação bifuncionais conhecidos. Tais agentes de alquilação bifuncionais conhecidos correspondem à fórmula II



Nesta fórmula, A é o radical de um agente de alquilação e Z representa ou uma ligação directa ou um membro de ponte divalente.

Especialmente apropriados para a reacção com as polietilenoiminas para dar os agentes auxiliares a serem empregados de acordo com a invenção são aqueles agentes de alquilação bifuncionais da fórmula II, nos quais A é um grupo da fórmula $\text{-CH}_2\text{-Y}$, em que Y é um substituinte dissociável como um anião, especialmente cloro, bromo, iodo ou -OH ou grupo dissociável como um anião, especialmente o grupo sulfato ou um grupo sulfoniloxi, especialmente fenil-sulfoniloxi ou p-tolilsulfoniloxi, ou o grupo epoxi





e Z, contanto que não seja uma ligação directa, representa um radical divalente linear ou ramificado de fórmula III



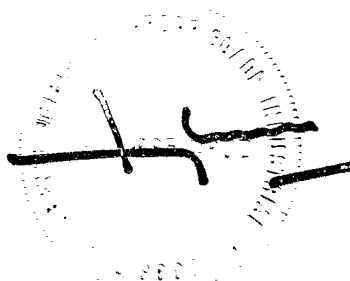
em que n é um número de 1 a 4, um radical divalente da fórmula IV



em que m é o numero 1 ou 2 e D é -O-, -S-, -NH-, -CO-, -SO-, -SO₂- ou é fenileno.

São preferidos para a reacção com polietilenoimina para dar agentes auxiliares a serem empregados de acordo com a invenção aqueles agente de alquilação bifuncionais, nos quais A são grupos de fórmula -CH₂-Y, que são ligados entre si através de um membro de ponte da fórmula IV, ou aqueles, nos quais um dos radicais A é um grupo da fórmula -CH₂-Y, que é ligado directamente a um grupo epoxi.

Exemplos para tais agentes de alquilação bifuncionais são epicloridina, glicida, 1,3-dicloro-propan-2-ol, éter β, β'-dicloro-di-etil, β, β'-dicloro-diethylamina, β, β'-dicloro-diethylsulfeto, β, β'-dicloro-diethylsulfóxido, β, β'-dicloro-diethylsulfona, éter β, β'-sulfatoetilico, éter β, β'-difenilsulfoniloxietilico, meta- ou para-diepoxietilbenzo, meta- ou para-diepoxipropilbenzeno, diepoxibutano, diepoxi-2-metilbutano, diepoxipropilamina,



Para a preparação dos agentes de pré-tratamento a serem empregados de acordo com a invenção fazem-se reagir entre si a polietilenoimina e o agente de alquilação bifuncional em uma proporção ponderal de 100:0,01 a 100:2,0, de preferência de 100:0,1 a 100:1,0.

Deve-se considerar que nesta reacção se efectua uma incorporação de membros de ponte a serem reticulados entre as cadeias de polietilenoimina. Como sinal externo para isto deve-se levar em conta que a viscosidade das soluções aquosas na transição de polietilenoimina reticulada para o produto reticulado através de agentes de alquilação bifuncionais cresce nitidamente.

A reacção da polietilenoimina com os agentes de alquilação bifuncionais pode ser efectuada, em principio, sem solventes. No que se refere à melhor possibilidade de regulagem da reacção e da liberação de calor mais favorável é, contudo, conveniente efectuar a reacção em presença de um solvente inerte. Entram em consideração para isto tanto solventes orgânicos, nos quais os reagentes são solúveis, como por exemplo álcoois inferiores como também especialmente água. A reacção pode-se efectuar na faixa de temperatura entre -10 e cerca de 100°C.

É especialmente vantajosa a execução em torno da temperatura ambiente normal, ou seja, na faixa entre 15 e 45°C. Nesse caso tem-se um decurso reaccional com boa possibilidade de regulação, muito boa qualidade de produto e o menor gasto possível de energia. A reacção nessa forma de execução reaccional termina essencialmente em cerca de 1 a 2 horas.

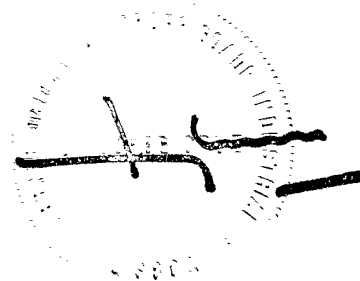


Para se obter agentes auxiliares a serem empregados, que apresentem especificações especialmente estreitamente toleradas, ou seja, para que se alcance uma reprodutibilidade especialmente boa do processo de preparação, é vantajoso, após o decurso da reacção principal, agitar-se a mistura reaccional a um valor de pH definido entre 9 e 10 horas, regra 2 a 6 horas, a temperatura elevada, convenientemente entre 60 e 100°C.

Os produtos reaccionais empregados de polietilenoimina com um agente de alquilação bifuncional podem ser eventualmente quaternizados também com grupos C_1-C_4- , de preferência C_1-C_3 -alquilo. A quaternização pode ser efectuada com halogenetos de alquilo, de preferência cloretos de alquilo, ou dialquilsulfatos por processos conhecidos.

Esse agente auxiliar previamente descrito é aplicado juntamente com um agente humectante e auxiliar de foulardagem usual na industria têxtil de banhos aquosos sobre o material têxtil a ser tingido ou a ser impresso. Como tais agentes auxiliares de foulardagem ou agentes humectantes empregam-se alcanossulfonatos, di-alquil-sulfossuccinatos, di-alquil-fosfatos ou polimeros em bloco de óxido de etileno e óxido de propileno com uma parte de 40 a 80% em peso de óxido de etileno, especialmente contudo compostos não-iónicos, por exemplo nonilfenol oxetilado.

Como material têxtil entram em consideração algodão bruto ou previamente tratado ou também tecidos mistos que contêm algodão. De especial interesse é o processo da invenção para o pré-tratamento de fios de urdume de algodão com os agentes auxiliares descritos no liquido de acabamento.

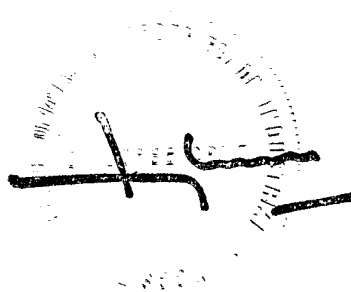


Após a urdidura com fios de trama não tratados e o sobretingimento posterior isento de álcalis ou isento de agentes de redução com corantes reactivos ou corantes de enxofre hidrossolúveis, produz-se então após a lavagem do tecido, um efeito Denim.

O pré-tratamento com o agente auxiliar juntamente com um agente humectante não-iónico decorre em banhos aquosos pelos processos usuais por foulardagem ou em processo de extracção a temperaturas de cerca de 20 a 70°C, de preferência 40 a 60°C, no líquido de acabamento de 80°C a temperatura de fervura. O banho é regulado a um valor de pH fracamente ácido, de preferência pH 6. a quantidade de agentes auxiliares é de cerca de 3 a 10%, de preferência 3 a 8%, relativo ao peso do material. A quantidade de agente humectante é de preferência de 2 a 4 g/l. O banho de pré-tratamento é espremido posteriormente e o material é seco.

O material assim pré-tratado é então sobre foulardado com um banho de foulardagem, que contém os corantes dos tipos citados. Posteriormente o material é seco, termofixado durante 0,5 a 1 minuto a 120 até 200°C e lavado a frio e a quente.

Como corantes reactivos nesse processo entram em consideração todos os tipos conhecidos de corantes reactivos, que contém grupos capazes de reacção em relação aos grupos hidrxilo da celulose e que reagem nas condições de tingimento descritas de acorco com a invenção, de preferência por reacção com os polimeros descritos, fixados sobre o material de celulose.

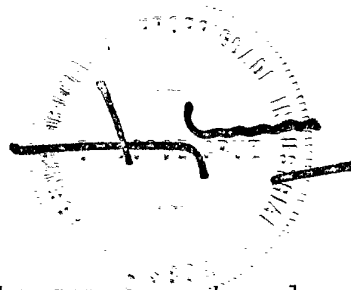


Os grupos capazes de reacção são por exemplo grupos com substituintes facilmente dissociáveis, que deixam um radical eletrófilo, como grupos reactivos do tipo vinilsulfona, grupos substituídos com átomos de halogénio do sistema de anel quinoxalina, ftalazina, triazina, pirimidina ou piridazona ou grupos reactivos substituídos com radicais alquilsulfonilo em corantes de sulfonilpirimidina ou sulfonilbenzotiazol.

Especificamente são corantes com os grupos reactivos β -sulfatoetilsulfona, β -cloroetilsulfona, β -tiossulfatoetilsulfona, β -fosfatoetilsulfona, clorotriazinilamino, diclorotriazinilamino, clorotriazinilamino, tricloropirimidimamino, dicloropirimidilamino, dicloropiridazinilamino, tricloropiridazinilamino, dicloropiridazinilamino, 2-cloro-benzotiazol-6-il-amino, 2-metilsulfonilbenzotiazol-6-il-amino, 2,3-dicloroquinoxilin-6-il-carbonilamino, ou 4-cloro-5-metilm-2-metilsulfonil-pirimid-3-il-amino.

Corpos de base corantes apropriados dos corantes reactivos são por exemplo corantes hidrossolúveis azo, diazo, formazano, antraquinona, dioxazina ou ftalocianina. São preferidos corantes reactivos azo e diazo hidrossolúveis, que podem ser também corantes reactivos complexos de metal. Após o tingimento, o material é apressado por lavagem, eventualmente ensaboamento e secagem.

O processo da invenção pode ser efectuado não apenas com corantes reactivos e com corantes de enxofre hidrossolúveis, mas também com corantes de cuba de enxofre.



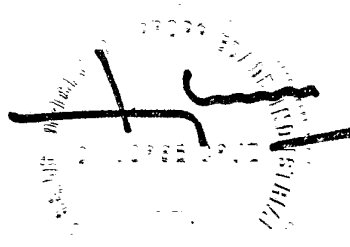
No tingimento com corantes de enxofre hidrossolúveis e corantes de cuba de enxofre dispensam-se os agentes de redução ali empregados, como por exemplo hidrogenossulfeto de Na, ditionito de Na, sulfeto de Na, o que conduz a uma diminuição da poluição das águas residuais.

O processo da invenção se presta não apenas para tingimento de material têxtil, mas também para impressão. O material têxtil é impresso com uma pasta de impressão, que contém um corante marcado e o agente auxiliar catiónico a ser empregado. Após a secagem e fixação, sobretinge-se o material têxtil então com corantes reactivos ou corantes hidrossolúveis de preferência pelo processo de termofixação.

Uma outra possibilidade reside no facto de que se imprime o tecido de algodão previamente mordentado com os agentes auxiliares descritos com uma pasta de impressão, que contém o corante, mas nenhum álcali. O corante é fixado posteriormente por tratamento térmico a 130 até 200°C. O pós-tratamento efectua-se analogamente como nos tingimentos.

A vantagem essencial do processo de invenção reside no facto de que, devido ao pré-tratamento com os agentes auxiliares descritos com tingimento posterior, não é necessário nenhum agente de redução, nenhum álcali e nenhum agente de fixação. Por lavagem posterior do material após o tingimento não entra também nas águas residuais nenhum álcali, de modo que a poluição por sal de água residual nas tinturarias é essencialmente diminuída.

Alcança-se, além disso, pelo pré-tratamento descrito, também parcialmente um nitido aprofundamento de decor de tingimento em comparação com um tingimento com a mesma quantidade de corante reactivo em um processo



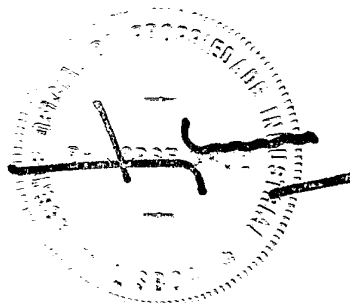
de tingimento usual. Como álcali para fixação dos corantes reactivos se emprega, entre outros, em grande escala vidro solúvel ou silicato alcalino.

Quando esse vidro solúvel, após a fixação, não é cuidadosamente lavado, pode ocasionar deposições prejudiciais de SiO_2 sobre o material e, assim, um prejuízo de toque. Também essa desvantagem não existe no processo da presente invenção. Esse novo processo facilita pela dispensa de álcali também a lavagem do residuo de corante não fixado, onde em presença de álcali a fibra de algodão intumesce e o corante não fixado é fortemente absorvido. Isto não ocorre no processo da presente invenção.

A solubilidade do corante reactivo fortemente limitada pelo álcali nos processos usuais é aqui nitidamente melhorada e a estabilidade do banho de tingimento neutro é aumentada.

Os tingimentos produzidos de acordo com os processos acima descritos da invenção mostram boas resistências aos tratamentos por via húmida.

Surpreendentemente foi também comprovado que uma etapa de lavagem conectada imediatamente ao processo de ensaboamento com detergentes contendo perborato aumenta nitidamente o brilho dos tingimentos. Quando num material Denim o fio de urdume é pré-tratado do modo da presente invenção, ele não é tingido, ou dependendo da tonalidade do corante, fios de trama levemente sujos pelo detergente contendo perborato tornam-se novamente brancos e obtêm-se um tingimento com elevado brilho e fios de trama brancos. O emprego de aclaradores ópticos nos banhos de lavagem eleva ainda mais o brilho dos tingimentos e dos fios de trama.

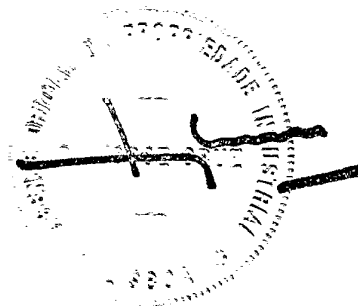


Esses efeitos são então alcançados especialmente, quando as lavagens são efectuadas entre 20 e 50°C, de preferência entre 40 e 50°C. Quando se lava com o detergente contendo perborato a elevadas temperaturas, por exemplo a 50°C até 100°C, de preferência a 85°C até 100°C, pode-se aclarar o tingimento em etapas praticamente até descoloramento total do tecido.

Desta forma alcança-se de uma maneira muito protectora para as fibras, tingimentos irregulares ou modificações de cor da moda (stone-wash-effect). Este efeito, do contrário, só pode ser alcançado com solução alcalina de hipoclorito e eventualmente com lavagem em presença de pedra-pomes.

A quantidade em perborato alcalino nos detergentes se encontra entre cerca de 4 e 25% em peso. Tais detergentes com um teor em perborato, que entram em consideração neste caso, estão descritos em detalhe em "Tenside" 18, página 246 (1981). A seguir descrevem-se mais detalhadamente duas formulações como exemplos.

1. Tensídios aniónicos/não-iónicos	10 - 25%
Sabões (sais alcalinos de ácidos gordos)	0 - 10%
Polifosfatos	20 - 50%
Perborato de sódio ou potássio	10 - 25%
Silicato de Na	3 - 10%
Carboximetilcelulose	1 - 2%
Sais neutros e agentes distensores	5 - 20%
Aclaradores ópticos	1 - 2%



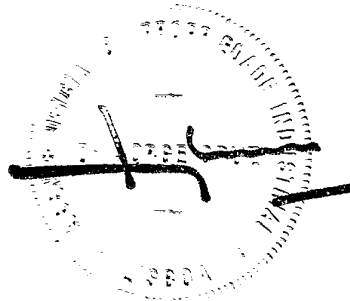
2. Sabões	35 - 50%
Tetrapropilenobenzenossulfonato	
Sulfato de álcool gordo	
Etanolamida de ácido gordo	
Carbonato de Na	14 - 18%
Silicato de sódio	6 - 10%
Difosfato de sódio	5 - 8%
Trifosfato de sódio	
Perborato de sódio	4 - 6%
Silicato de magnésio	1 - 3%
Alcalinizante	0,03%
Carboximetilcelulose	
Oleo perfumado	

Exemplo 1

Numa máquina de acabamento tratam-se na tina para isto prevista, fios urdidos de algodão como segue:

40 g/l de alceopolivinil (PVA)
5 g/l de polietilenoglicol
4 g/l de sal de potássio de di-2-etilhexil-fosfato
100 g/l de produto de condensação de polietilenoimina

Segundo o exemplo na tabela 1, última linha do pedido de patente EP 0 133 933



Absorção de banho 100 a 120% (mecanismo de prensagem de alta potência).

O fio corre com uma velocidade de 60 m/min, a temperatura do banho é de 80 a 90 °C.

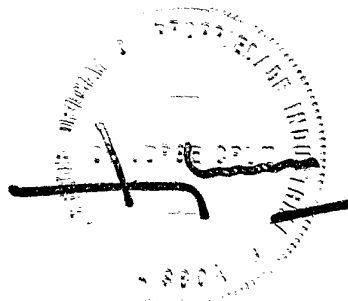
Após deixar a tina de acabamento secam-se as urdiduras de algodão com calor de contacto a cerca de 130°C.

Em lugar de PVA, podem empregar-se também amido natural e modificado ou misturas de amido natural ou modificado e PVA. O emprego de carboximetilcelulose ou de amido de carboximetilo como agente de acabamento não é possível, pois aqui tem-se precipitações com o condensado catiónico de alquiletilenoimina. Posteriormente tecem-se as urdiduras de algodão com a trama de algodão e o tecido obtido é sobrefoiuldado numa aparelhagem constituída de foiuld de tingimento e secador com uma solução, que contém por exemplo

10 g/l de C.I. Reactive Blue 19 (C.I.-nº 61200)
e 4 g/l de agente humectante (nonilfenol oxetilado).

Após a secagem, termofixa-se o tecido por um minuto a 200°C. No pós-tratamento usual para corante reactivo por enxaguamento, ensaboamento na fervura e novo enxaguamento, obtém-se também sem as quantidades de álcali necessárias normalmente para fixação dos corantes reactivos, um tingimento das urdiduras com boas resistências ao uso.

Pelo pré-tratamento dessas urdiduras de algodão com o produto de condensação de polietilenoimina produz-se uma tonalidade de cor essencialmente mais profunda do que com a fixação normal com álcali.



A trama é praticamente novamente branca pelos pós-tratamentos por enxaguamento e ensaboamento. Obtém-se assim um tecido com efeito Denim.

Exemplo 2

O tecido Denim tingido e aprestado como no exemplo 1, é tratado após os processos de enxaguamento e ensaboamento terminais com 5 g/l de um detergente usual contendo perborato (teor em perborato de sódio, 20% em peso) a 50 - 60°C durante 10 a 20 minutos.

Obtém-se aqui uma tonalidade essencialmente mais brilhante desse tecido Denim pela obtenção da força e da intensidade completas de tingimento. Além disso, o branco do fio de trama é outra vez nitidamente melhorado em comparação com um tecido Denim tingido da mesma maneira, mas que não foi pós-lavado com um detergente contendo perborato.

Exemplo 3

Em lugar da receita citada no exemplo 1 com Reactive Blue 19, impregna-se com

25 g/l de Sulphur Red 11 solubilizado.

O pós-tratamento e o acabamento são feitos como em 1. Obtém-se um tingimento vermelho intenso.



Exemplo 4

Um tecido de algodão alvejado é sobre-foulardado a frio em um foulard de 2 ou 3 rolos com uma solução, que contém

60 g/l de produto de condensação de polietilenoimina
como no exemplo 1

2 g/l de sal de potássio de di-2-etilhexilfosfato
e é foulardado após a secagem com um banho, que contém

10 g/l de Reactive Red 1 (C.I.-nº 18158)

e 2 g/l de um agente humectante (nonilfenol oxetilado).

O tingimento é seco de acordo com o exemplo 1 e é termofixado por 1 minuto a 200°C. Obtém-se um tingimento vermelho profundo com boas resistências ao uso.

Em lugar de Reactive Red empregam-se

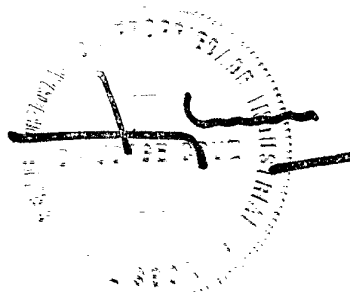
10 g/l de Sulphur Blue 7 solubilizado (C.I.-nº 53441),
seca-se e termofixa-se por 1 minuto a 20°C. Obtém-se um tingimento azul profundo com boas resistências ao uso.

Exemplo 5

Um tecido alvejado de PES/algodão é sobrefoulardado a frio em um foulard de 2 ou 3 rolos com uma solução de

60 g/l de produto de condensação de polietilenoimina
como no exemplo 1

e 2 g/l de sal de potássio de di-2-etil-hexilfosfato
e foulardado após a secagem com um banho que contém,



150 g/l de Sulphur Red 11 solubilizado

30 g/l de um corante preto, constituido de azul disperso 165 (C.I. 11077),
laranja disperso 29 (C.I. 26077),
vermelho disperso 184

2 g/l de nonilfenol oxetilado.

Posteriormente seca-se a 120°C, termo-
fixa-se por 1 minuto a 200°C, enxagua-se, ensaboa-se e enxa-
gua-se novamente. Obtém-se um tingimento bicolor negro-ver-
melho.



REIVINDICAÇÕES

1ª. - Processo para tingimento e impressão com corantes reactivos ou corantes de enxofre hidrosolúveis em ausência de álcalis ou de agentes de redução, caracterizado pelo facto de se pré-tratar material têxtil a ser tingido com um agente humectante e um produto de reacção eventualmente quaternizado de polietilenoimina com um agente de alquilação bifuncional, tingindo-se posteriormente com os corantes citados, secando-se, termofixando-se e apresentando de modo usual.

2ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se tratar previamente o fio de urdidura com um agente humectante e um produto reaccional de polietilenoimina com um agente de alquilação bifuncional juntamente com o apresto num banho de apresto.

3ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se empregar o produto reaccional de preferência em uma quantidade de 3 a 10% do peso do material.

4ª. - Processo de acordo com as reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo facto de se empregar um produto reaccional de polietilenoimina com epicoloridrina, 1,3-dicloropropan-2-ol ou suas misturas.

5ª. - Processo de acordo com as reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo facto de se empregar um

produto reaccional de polietilenoimina com um agente de alquilação bifuncional em uma proporção em peso de reagentes de 100:0,01 a 100:2.

6a. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se adicionar aos banhos de foulardagem de corante um agente auxiliar de foulardagem polimero.

7a. - Processo de acordo com as reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo facto de se lavar os tingimentos ou impressões posteriormente com um detergente, que contém um perborato e eventualmente um activador de perborato e aclarador óptico.

8a. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se termofixar durante 0,5 a 1 minuto a 120 até 200°C.

Lisboa, 7 de Setembro de 1989


J. PEREIRA DA CRUZ
Agente Oficial da Propriedade Industrial
RUA VICTOR CORDON, 10-A, 1.º
1200 LISBOA