(19) INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
PORTUGAL

(11) *Número de Publicação:* PT 91700 B

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6)
D06P003/60 A D06P001/30 B
D06P001/52 B

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) *Data de depósito:* 1989.09.13

(30) *Prioridade:* 1988.09.16 DE 3831464

(43) *Data de publicação do pedido:* 1990.03.30

(45) *Data e BPI da concessão:* 11/94 1994.11.23

(73) *Titular(es):*
HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
BRUNINGSTRASSE, 64 D-6230 FRANKFURT/MAIN 80 DE

(72) *Inventor(es):*
KARL-HEINZ KEILL DE
KLAUS STERNBERGER DE

(74) *Mandatário(s):*
JORGE BARBOSA PEREIRA DA CRUZ
RUA DE VÍTOR CORDON 10-A 3/AND. 1200 LISBOA PT

(54) *Epígrafe:* PROCESSO PARA TINGIR E ESTAMPAR FIBRAS DE CELULOSE NA AUSÊNCIA DE ÁLCALIS OU AGENTES DE REDUÇÃO

(57) *Resumo:*

[Fig.]

MEMORIA DESCRITIVA

Resumo

E descrito o processo para o tingimento e estampagem sem álcali de fibras de celulose com corantes reactivos, corantes directos, corantes de ácidos, corantes de enxofre hidrossolúveis ou corantes de enxofre de cubas, mediante o tratamento prévio do material têxtil a ser tingido com um humectante e com um produto reaccional

==========

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

"PROCESSO PARA TINGIR E ESTAMPAR FIBRAS DE CELULOSE NA AUSENCIA DE ÁLCALIS OU AGENTES DE REDUÇÃO"

de uma epi-halidrina e amoníaco ou com uma amina da fórmula

$$R\text{-}NAH$$

em que

A representa hidrogénio, alquilo com de 1 até 5 átomos de carbono, hidroxialquilo com de 1 até 5 átomos de carbono,

R representa alquilo com de 1 até 5 átomos de carbono, hidroxialquilo com de 1 até 5 átomos de carbono, um grupo da fórmula

$$(\text{alquileno-NA})_n\text{-alquileno-NAH}$$

em que n é de 0 até 5,
um grupo da fórmula

$$(\text{alquileno-X-alquileno-NA})_n\text{-alquileno-X-alquileno-NAH}$$

em que X é oxigénio ou enxofre e n é de 0 até 5,

ou

R e A representam juntos

$$\text{-alquileno-NH-alquileno-}$$

seguido de tingimento por métodos usuais, embora sem álcali, com os corantes mencionados e de aprontamento do tingimento mediante enxaguamento, ensaboamento e secagem.

O tingimento de materiais têxteis, como por exemplo, tecidos, malhas ou também linhas e fios, constituidos de fibras de celulose ou contendo fibras de celulose com corantes reactivos, pode ser efectuado por processos conhecidos pelo facto, do material têxtil ser tratado pelo tipo de um processo de extracção com um banho de tingimento contendo corante reactivo, na maioria das vezes, a temperatura elevada e, na maioria dos tipos de corantes reactivos usuais comercialmente, na presença de álcali; ou podem ser aplicados processos contínuos ou descontínuos, como por exemplo, o chamado processo Pad-Steam, ou o processo de permanência no frio. No processo Pad-Steam, como também no processo de permanência no frio, o material têxtil é impregnado no foulard inicialmente com um banho do corante reactivo, em que o álcali necessário para a fixação, é usualmente aplicado num estágio de impregnação separado. No processo Pad-Steam, a fixação do corante é completada, depois, por um processo de vaporização, enquanto que no processo de permanência no frio, a fixação é completada pelo represamento do material impregnado e permanência durante várias horas à temperatura ambiente.

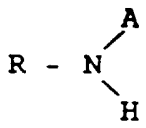
Também se tornaram conhecidas outras possibilidades de fixação, como por exemplo, o tratamento do material impregnado com um banho de corante reactivo isento de álcali, com solução de soda cáustica/vidro solúvel e os quais são exercidos tecnicamente.

Em todos os processos de tingimento reactivo mencionados, forma-se no decorrer do processo de tingimento, uma ligação quimica covalente entre a molécula do corante e a molécula da celulose. Para isso, é obrigatoriamente necessário em cada caso, a presença de álcali.

Na patente norte-americana no. 4 806 126 é descrito um processo para tingir fibras de

celulose com corantes reactivos, no qual não é necessária a presença de álcali. A fixação dos corantes sobre a fibra é conseguida, neste processo, pelo facto de que as fibras são pré-tratadas antes do tingimento com um produto de reacção de polietilenonamina e um agente de alquilação bifuncional.

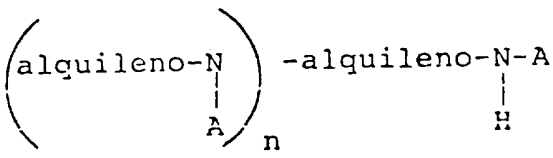
Verificou-se, agora, que as fibras de celulose podem ser tingidas e estampadas com corantes reactivos, corantes directos, corantes ácidos, corantes de enxofre hidrossolúveis ou corantes de enxofre de cubas, sem a aplicação de álcali ou de um redutor, quando se tratar estas fibras préviamente com um humectante e com um produto de reacção de uma epi-halogenoidrina e amoníaco ou com uma amina da fórmula



na qual

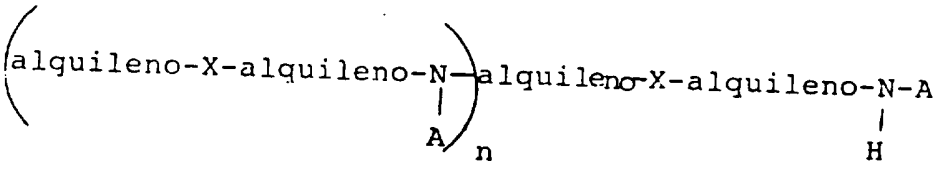
A representa hidrogénio, alquilo com 1 até 5 átomos de carbono, hidroxialquilo com 1 até 5 átomos de carbono,

R representa alquilo com 1 até 5 átomos de carbono, hidroxialquilo com 1 até 5 átomos de carbono, um grupo da fórmula



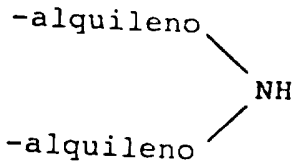
(n = 0 até 5),

um grupo da fórmula



(X= oxigénio ou enxofre) (n = 0 até 5),

ou R e A representam juntos



e alquileno representa em cada caso, C_1-C_6-, de preferencia, C_2-C_3-alquileno, sendo em seguida tingidas por métodos usuais, no entanto sem álcali, com os corantes mencionados e sendo o tingimento aprontado por enxaguamento, ensaboamento e secagem.

O agente auxiliar necessário para o pré-tratamento é conhecido da US-A 3 544 363. O agente auxiliar é utilizado ali exclusivamente para o aperfeiçoamento das propriedades de resistência ao tratamento por via húmida de tingimentos com corantes de enxofre. Na referida patente não está descrito um pré-tratamento com este agente auxiliar e um tingimento seguinte sem álcali.

Os agentes de pré-tratamento a

serem empregados de acordo com a invenção, são preparados pela reacção de uma epi-halogenoidrina, de preferencia,epi--cloroidrina com amoníaco ou com uma amina da fórmula indicada a temperatura de aproximadamente 60 até 70°C na água ou num álcool inferior como solvente. Estes agentes de pré-tratamento podem ser quaternizados, eventualmente,também com grupos C_1-C_4-, de preferencia, com grupos C_1-C_3-alquilo. A quaternização pode ser efectuada com halogenetos de alquilo, de preferencia, com cloretos de alquilo ou sulfonatos de dialquilo por métodos conhecidos.

Como aminas, que correspondem à fórmula anteriormente citada, são mencionadas por exemplo: mono-etil-, -etil-, -propil-, isopropil-, -butil-, -isobutilamina, monooxetilo, monooxipropilamina, etilenodiamina, diaminopropanos, diaminobutanos, diaminohexanos, éter 3,3'-diaminodipropilico, piperazina, monooxietil- e di-oxetil-etilenodiamina, dietilenotriamina, dipropilenotriamina, trietilenotetramina e outras.

A preparação destes agentes de pré-tratamento é descrita individualmente na US-A 3 544 363.

Este agente auxiliar descrito anteriormente, é aplicado junto com um humectante ou um agente auxiliar da impregnação usual na indústria têxtil em banho aquoso sobre o material têxtil a ser tingido ou a ser estampado. Como humectantes ou agentes auxiliares da impregnação desta natureza, são tomados sulfonatos de alcano, di-alquil-sulfossuccinatos, di-alquil-fosfatos ou polimeros por blocos de óxido de propileno-óxido de etileno com uma teor de 40 - 80%, em peso de óxido de etileno, mas especialmente compostos não iónicos, por exemplo nonilfenol oxetilado. Como material têxtil pode ser tomado em consideração algodão cru ou pré-tratado ou também tecidos mistos que contêm algodão. O processo de acordo com a invenção, é

particularmente interessante para o pré-tratamento de fios de urdume de algodão com o agente auxiliar descrito no líquido de acabamento. Depois de entretecer com fios de trama não tratados e do supertingimento isento de álcali seguinte com corantes reactivos, é obtido após a lavagem do tecido, um efeito Denim.

O pré-tratamento com o agente auxiliar junto com um humectante não-iónico,ocorre em banho aquoso por processos usuais por foulardagem ou no processo de extracção a temperaturas de aproximadamente 20 até 70°C, de preferencia, de 40 até 60°C no liquido de acabamento de 80°C até a temperatura de ebulição. O banho é ajustado para um valor do pH fracamente ácido, de preferencia, pH 6. A quantidade do agente auxiliar importa em aproximadamente 3 até 10%, de preferencia em 3 até 8%, com relação ao peso do material. A quantidade de humectante importa, de preferencia, em 2 até 4 g/l. O banho de pré-tratamento é, em seguida, expremido e o material é secado.

O material assim pré-tratado é tingido, depois, por processos usuais e em agregados de tingimento usuais com corantes reactivos, por exemplo,pelo processo de permanência no frio, pelo processo de extracção ou pelo processo de termofixação. A relação do banho pode importar em aproximadamente 1:3 até 1:40. No entanto, aqui é importante que, ao contrário do modo operatório até agora usual, no presente caso, não é empregado nenhum álcali. Como corantes reactivos neste processo podem ser tomados em consideração todos os tipos conhecidos de corantes reactivos, que contêm grupos capazes de reacção em comparação com os grupos hidroxilo da celulose e reagem sob as condições de tingimento descritas de acordo com a invenção, de preferencia, mediante reacção com os polimeros descritos, fixados sobre o material da celulose. Os grupos capazes de reacção são, por exemplo, grupos com substituintes

facilmente dissociáveis, que deixam para trás um radical eletrófilo, como grupos reactivos do tipo da vinilsulfona grupos dos sistemas anelares quinoxalina,ftalazina,triazina, pirimidina ou piridazona substituidos por átomos de halogénio ou grupos reactivos nos corantes sulfonilpirimidina ou sulfonilbenzotiazol substituidos por radicais alquil sulfonilo. Individualmente são citados corantes com os grupos reactivos beta-sulfatoetilsulfona, beta-cloroetilsulfona, beta-tiossulfatoetilsulfona, beta-fosfatoetilsulfona, clorotriazinilamino, diclorotriazinilamino, clorotriazinildiamino, tricloropirimidilamino, dicloropirimidilamino, dicloropiridazinilamino, tricloropiridazinilamino, dicloropiridazinilcarbonilamino, 2-clorobenzotiazol-6-il-amino, 2-metilsulfonil-benzotiazol-6-il-amino, 2,3-dicloroquinoxalin-6-il-carbonilamino ou 4-cloro-5-metil-2-metilsulfonil-pirimid-3-il-amino.

Corpos básicos de corantes adequados dos corantes reactivos são, por exemplo, corantes azo, disazo, formazano, antraquinona, dioxazina ou ftalocianina hidrossolúveis. São aplicados de preferencia, corantes azo e disazo hidrossolúveis,que também podem ser corantes reactivos do complexo de metal. Após o tingimento, o material é aprontado por enxaguamento, eventual ensaboamento e secagem.

O processo de acordo com a invenção, pode ser efectuado não só com corantes reactivos,mas sim, da mesma maneira, também com outros tipos de corantes, que contêm grupos aniónicos, por exemplo, grupos sulfo, como por exemplo, corantes directo, corantes de ácidos e corantes de enxofre hidrossolúveis. Com estes corantes, obtêm-se efeitos e resistências semelhantes como com os corantes reactivos. Além disso, neste processo também podem ser empregados corantes de cubas de enxofre.

O processo de acordo com a invenção, presta-se não só para tingir material têxtil, mas sim, também para estampar. Neste caso, o material têxtil é estampado com uma pasta para estampagem, que contém um corante para marcar e o agente auxiliar a ser empregado de acordo com a invenção. Após a secagem e fixação, o material têxtil é supertingido, depois, com corantes reactivos sem álcali, de preferencia, pelo processo Pad-Steam ou pelo processo de extracção. Uma outra possibilidade consiste em se estampar as cadeias de algodão ou os tecidos de algodão pré-desinfectados com o agente auxiliar descrito com uma pasta para estampagem, que contém o corante reactivo,mas nenhum álcali e, em seguida, se fixa o tingimento,por exemplo, mediante vaporização durante 8 minutos a 102--105°C. O pós-tratamento seguinte é efectuado analogamente como nos tingimentos.

A vantagem essencial do processo de acordo com a invenção, é vista em que em consequência do pré-tratamento com o agente auxiliar descrito,no tingimento seguinte não é necessário nenhum álcali ou nenhum redutor.Na lavagem seguinte do material após o tingimento, nenhum álcali vai para a água residual, de modo que a carga do sal da água residual nas tinturarias é essencialmente reduzida. Além disso, pelo pré-tratamento descrito,obtém-se também, parcialmente, um aprofundamento nitido da cor do tingimento, em comparação com um tingimento com a mesma quantidade de corante reactivo em um processo de tingimento tradicional. Como álcali para a fixação dos corantes reactivos, aplica-se, entre outros, em grande extensão vidro solúvel. Se o vidro solúvel não é cuidadosamente lavado após a fixação, podem ocorrer depósitos de SiO_2 pertubadores sobre o material e, com isso, um prejuizo do taco. Esta desvantagem também não ocorre no processo de acordo com a invenção. Este novo processo facilita também a lavagem dos restos de corantes não fixados, devido a desistência do álcali,pois

na presença de álcali a fibra do algodão intumesce e o corante não fixado é absorvido com mais intensidade.Isto é desnecessário no processo de acordo com a invenção.

A solubilidade dos corantes reactivos fortemente limitada pelo álcali, é essencialmente aperfeiçoada e a estabilidade dos banhos de tingimento neutros é elevada.

Os tingimentos preparados pelo processo de acordo com a invenção, anteriormente, mostram boas propriedades ao tratamento por via húmida, no entanto, principalmente nos efeitos Denim e em alguns corantes mostra-se um tingimento parcialmente leve do fio de trama não tingido e, principalmente também, uma tonalidade da cor turva.

Surpreendentemente, verificou-se, que um processo de lavagem ligado directamente ao processo de ensaboamento com detergentes contendo perborato, aumenta nitidamente o brilho dos tingimentos e os fios dettrama não tingidos ou levemente sujos dependendo da nuance do cornate tornam-se brancos, de modo a se obter um tingimento com alto brilho e linha de trama branca. A aplicação de aclaradores óticos no banho da lavagem eleva novamente o brilho dos tingimentos e das linhas de trama.

Estes efeitos são obtidos especialmente quando a lavagem é efectuada entre 20 - 50°C, de preferencia, entre 40 - 50°C. Quando se lava com o detergente contendo perborato a temperaturas elevadas, por exemplo, a 50° até 100°C, de preferencia, a 85° até 100°C, então o tingimento pode ser clarificado escalonadamente até praticamente o total descoloramento do tecido. Desta maneira, obtém-se de um modo muito protector para a fibra

tingimento desiguais ("stone-washed-effect"). Este efeito pode ser obtido, sem mais, só com soluções de epi-cloridrato alcalinas e eventualmente sob lavagem na presença de pedra--pomes.

A quantidade de perborato alcalino nos detergentes, encontra-se entre cerca de 4 e 25% em peso. Tais detergentes com um teor de perborato, que são tomados em consideração aqui, estão descritos em detalhes em "Tensi de" 19, página 246(1981).

Exemplo 1

Em uma máquina acabadora são tratadas na tina prevista para a mesma, linhas em cadeias de algodão, com um banho da composição abaixo:

30 g/l de álcool polivinilico (PVA)

5 g/l de polietilenoglicol

4 g/g de sal de potássio de di-2-etil--hexilfosfato

60 g/l de produto de reacção de NH_3 e epi-cloroidrina de acordo com DE 1 619 391, exemplo 1.

A absorção do banho importa em 100--120% (espremedor de alta capacidade).

A linha corre com uma velocidade de 15 m/seg, a temperatura do banho importa em 80 - 90°C.

Após abandonar a tina de acabamento, as cadeias de algodão são secas com calor de contacto a apro-

ximadamente 130°C.

Ao invés do PVA também pode ser aplicado amido, amido modificado ou misturas destes produtos. Em seguida, as cadeias de algodão são entretecidas com linha de trama de algodão e o tecido obtido é superimpregnado em uma instalação de permanência no frio constituido de foulard de tingimento e dispositivo de represamento com uma solução, que possui a seguinte composição:

10 g/l de C.J. Reactive Blue 19 (C.I. no. 61200)

4 g/l de humectante (éter 4-nonilfenolpoliglicólico).

O material assim impregnado no foulard é revestido impermeável à luz em uma represa com uma folha de polietileno e deixado em repouso até um máximo de 24 horas sob rotação.

Após o pós-tratamento usual nos corantes reactivos mediante enxaguamento, ensaboamento fervente e, em seguida, múltiplos enxaguamentos, obtém-se também sem a quantidade de álcali normalmente necessária para a fixação dos corantes reactivos, um tingimento com boas propriedades de uso. Pelo pré-tratamento das cadeias de algodão com o produto reaccional descrito de acordo com a invenção, obtém-se, além disso, uma nuance da cor essencialmente mais profunda do que com a fixação até agora usual em álcalis. A trama do material tingido é praticamente branca durante o pós-tratamento no processo de enxaguamento ou de pós-enxaguamento. E obtido um tecido com efeito Denim.

Exemplo 2

Um tecido de algodão alvejado é superimpregnado em foulard com 2 ou 3 rolos com uma solução, que contém

60 g/l do produto reaccional de acordo com a DE 1 619 391, exemplo 1 e

2 g/l de sal de potássio de di-2-etil-hexil--fosfato e após a secagem é foulardado com um banho, o qual contém

10 g/l de Reactive Rkd 1 (C.I.No.18158) e

2 g/l de humectante(éter 4-nonilfenolpoliglicólico).

O tingimento é retardado e pós-tratado de acordo com o exemplo deste pedido. E obtido um tingimento vermelho profundo com boas propriedades de uso. O tingimento de permanência no frio correspondente, que foi tingido com a quantidade de álcali normal (NaOH/vidro solúvel), apresenta ao contrário, só uma tontalidade de cor levemente rosa.

Na tabela abaixo, são descritos outros exemplos, que são realizados com diferentes agentes de pré-tratamento. Em todos os casos, são obtidos tingimentos, que se distinguem em comparação com o método tradicional de uma fixação com álcali, por uma profundidade da cor e por boas resistências.

Tabela

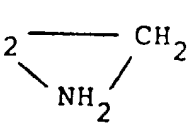
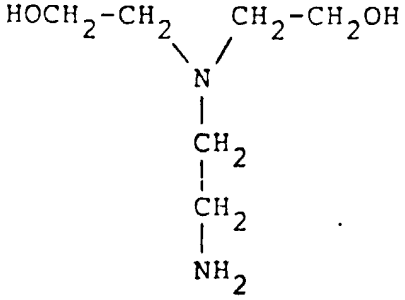
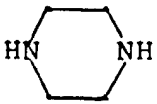
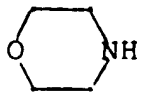
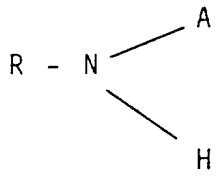
Moles de Epicloridrina (a)	Mol de amina (b)	Corante (c)	Tingimento (d)
2 moles	1 mol NH_3	Vermelho reativo 1	Como exemplo 1
3 moles	1 mol NH_3	Azul reactivo 19	idem
2 moles	1 mol $n\text{-}C_4H_9\text{-}NH_2$	Vermelho reativo 1	Como exemplo 2
2 moles	1 mol $NH_2\text{-}(CH_2)_3\text{-}NH_2$	Azul reactivo 19	Como exemplo 1
3 moles	1 mol $NH_2\text{-}(CH_2)_4\text{-}NH_2$	idem	Como exemplo 2
2 moles	1 mol $NH_2\text{-}(CH_2)_6\text{-}NH_2$	Vermelho reactivo 1	Como exemplo 1
2 moles	1 mol $NH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH$	Azul reactivo 19	Como exemplo 2
2 moles	1 mol 	idem	Como exemplo 1

Tabela (continuação)

(a)	(b)	(c)	(d)
2 moles		Vermelho reactivo 1	Como exemplo 2
2 moles		azul reactivo 19	Como exemplo 1
2 moles	$NH_2-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_3-NH_2$	idem	idem
1 mol		Vermelho reactivo 1	Como exemplo 2
2 moles	$NH_2-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-NH_2$	Azul reactivo 19	Como exemplo 1

R E I V I N D I C A Ç Õ E S

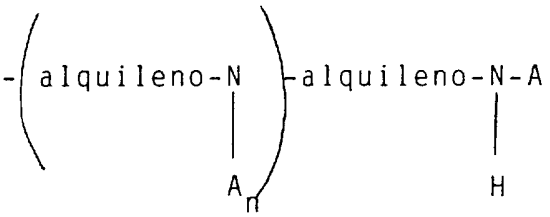
1ª. - Processo para tingir e estampar fibras de celulose com corantes reactivos, corantes directos, corantes de ácidos, corantes de enxofre hidrossolúveis ou corantes de enxofre de cubas, na ausência de álcali ou de redutores, caracterizado pelo facto de se tratar préviamente o material têxtil a ser tingido com um humectante e um produto reaccional de uma epi-halidrina e amoníaco ou com uma amina da fórmula



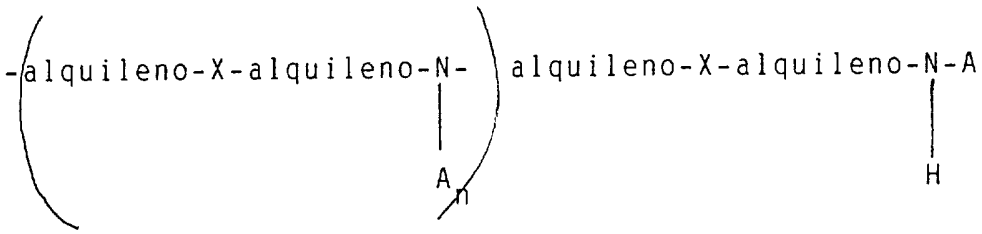
em que

A representa hidrogénio, alquilo com de 1 até 5 átomos de carbono, hidroxialquilo com de 1 até 5 átomos de carbono,

R representa alquilo com de 1 até 5 átomos de carbono, hidroxialquilo com de 1 até 5 átomos de carbono, um grupo da fórmula



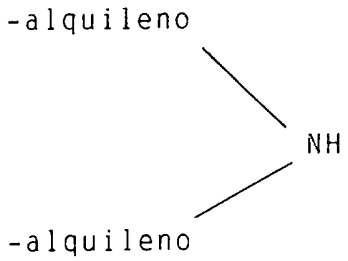
em que n é de 0 até 5, um grupo da fórmula



em que X é oxigénio ou enxofre) (n= 0 até 5),

ou

R e A juntos representam



e alquileno representa, em cada caso, C_1-C_6-, de preferencia, C_2-C_3-alquileno; em seguida, se tingir por métodos usuais, no entanto sem álcali, com os corantes mencionados e se aprontar o tingimento mediante enxaguamento, ensaboamento e secagem.

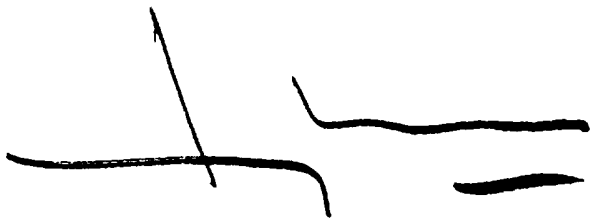
2ª. - Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se tratar préviamente fio de urdume com o humectante e o produto reaccional junto com o liquido de acabamento em um banho de acabamento.

3ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto do produto de

reacção ser aplicado, de preferência, numa quantidade de 3 até 10% do peso do material.

4ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se acrescentar ao banho de impregnação do corante um agente auxiliar de impregnação de polimero.

Lisboa, 13 de Setembro de 1989



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