

---

# Influencia de las alquilaminas oxietilenadas en la tintura de la lana (Parte I)

J. Cegarra (1)  
J. Valldeperas (2)  
J.A. Navarro (3)  
A. Navarro (4)

## RESUMEN

En este trabajo se ha estudiado la influencia de la estructura química de los auxiliares tipo Alquilamina Oxietilenada (AA-etox), en la formación de complejos con un colorante ácido «C.I. Rojo Directo 1» y su relación con la cinética de tintura de lana.

Para ello se ha realizado el exámen espectrofotométrico y tintóreo de las soluciones de tintura, en ausencia y en presencia de diferentes AA-etox estudiando como principales variables: La relación molar (RM) entre el colorante y el auxiliar, desde 1/0 a 1/16 y la estructura química de los auxiliares, mediante dos cadenas hidrocarbonadas Lauril (LA, C<sub>12</sub>) y Estearil (EA, C<sub>18</sub>) y distinto contenido de óxido de etileno (15, 20, 25, 40 y 60 moles de óxido de etileno).

De los resultados espectrofotométricos se ha concluído que las AA-etox producen un complejo con el colorante de naturaleza hidrofóbica o de carácter hidrofílico, en función de la RM.

A partir de los resultados de tintura se puede concluir que las AA-etox pueden producir un efecto acelerador de la cinética de tintura o, un efecto retardador e igualador, dependiendo de: RM, longitud de la cadena de O.E., y de la cadena hidrocarbonada.

Por último se ha planteado un posible mecanismo de actuación de estos productos, con dos tipos de acciones sobre el colorante aniónico:

A RM altas, se produce una interacción de tipo aniónico, dando lugar a un complejo más hidrofóbico que el propio colorante; a RM menores se forma otro tipo de complejo, por interacción hidrofóbica, con carácter más hidrofílico.

Si predomina el primer efecto (interacción iónica) es de esperar una aceleración de la tintura con respecto a la cinética en ausencia de auxiliar, mientras que si predomina el segundo (solubilización) se produce el efecto retardador deseado.

- 
- (1) Dr. Ing. J. Cegarra Sánchez, Director del Intextar. Catedrático de «Tintorería y Estampación» de la E.T.S.I.I. de Terrassa.
  - (2) Dr. Ing. J. Valldeperas Morell, Profesor Titular de Tintorería y Estampación de la E.T.S.I.I. de Terrassa. Jefe del Laboratorio de Tecnología Textil Química del Intextar.
  - (3) Ing. Tec. J.A. Navarro, Lab. Tecnología Química del Intextar.
  - (4) Ing. A. Navarro, Profesor Agregado de la E.U.I.T.I. de Terrassa.

## SUMMARY

This paper deals with the influence of the chemical structure of some auxiliary products, such as Oxyethylenated alkylamine (AA-etoX), on the formation of complexes with the acid dye «C.I. Direct Red 1» and the relation between that structure and the wool dyeing kinetics.

Spectrophotometric and dyeing research has been carried out about the dyeing solutions, with and without different AA-etoX at several molar ratios (RM). Results show that the latter originate a complex with hydrophobic or hydrophilic character according to the RM used.

The AA-etoX may produce an accelerating effect of the dyeing kinetics or else a decelerating and levelling one, according to the RM, length of chain of O.E. and the hydrocarbonated chain.

A possible mechanism of performance of the above products has been studied: Predominance of the ionic interaction means a faster dyeing while a retarding effect will take place if solubilization is predominant.

## RESUME

Dans ce travail on a étudié l'influence de la structure chimique des produits auxiliaires du type Alkylamine Oxyéthylénée (AA-éthox), sur la formation de complexes avec un colorant acide «C.I. Rouge Direct 1» ainsi que son rapport avec la cinétique de la teinture de la laine.

Dans ce but on a réalisé l'examen spectrophotométrique et tinctorial des solutions de teinture, en absence et en présence de différents AA-éthox en étudiant comme variables principales: Le rapport molaire (RM) entre le colorant et le produit auxiliaire, de 1/0 à 1/16 et la structure chimique des auxiliaires, moyennant deux chaînes hydrocarbonées Lauryl (LA, C<sub>12</sub>) et Stéaryl (EA, C<sub>18</sub>) et différente teneur en oxide d'éthylène (15, 20, 25, 40 et 60 mols d'oxide d'éthylène).

Des résultats spectrophotométriques on a conclu que les AA-éthox produisent un complexe avec le colorant, à nature hydrophobique ou à caractère hydrophilique, en fonction du RM.

A partir des résultats de teinture on peut conclure que les AA-éthox peuvent causer un effet accélérateur de la cinétique de teinture ou un effet retardateur et égalisateur dépendant du R.M., de la longueur de la chaîne d'O.E., et de la chaîne hydrocarbonée.

Enfin, on a envisagé un possible mécanisme sur la manière d'agir de ces produits, avec deux types d'actions sur le colorant anionique: A des RM élevés, il se produit una interaction du type ionique qui donne lieu à un complexe plus hydrophobique que le propre colorant; à des RM moins élevés il se forme un autre type de complexe, par interaction hydrophobique, à caractère plus hydrophilique.

Si le premier effect (interaction ionique) prédomine, il faut attendre una accélération de la teinture vis-à-vis de la cinétique en absence d'auxiliaire, tandis que s'il prédomine le second (solubilisation) il se produit l'effect retardateur désiré.

## 1.- INTRODUCCION

En la tintura de la poliamida se han acreditado como igualadores un nuevo tipo de productos auxiliares de carácter no iónico, débilmente catiónico, que actúan conjuntamente con un producto aniónico, permitiendo realizar procesos de tintura más rápidos (1), (2). Hughes, Summer y Taylor (3) han realizado un estudio del comportamiento en solución y en tintura de poliamida de un producto del tipo señalado, el

Matexil LC-CWL de ICI, llegando a la conclusión de que su acción no depende sólo de la cantidad absoluta de producto sino de la Relación Molar (RM) entre el citado agente y el colorante.

Por su parte Brooks (4) en un estudio sobre auxiliares en la tintura de la lana, observó que la presencia del Matexil LC-CWL influye tanto en la cinética como en el equilibrio de absorción de un colorante ácido.

Sin embargo y tal como ha señalado Valko (5), estos estudios adolecen de la identificación química de los productos utilizados e indican tan sólo su nombre comercial por lo que no es posible relacionar su comportamiento tintóreo con la constitución química, de la que sólo se conoce que son del tipo Alquilamina-oxietilenada (AA-etox)

Por ello se ha considerado interesante efectuar el presente estudio cuya finalidad es analizar la influencia que ejerce la constitución química de este tipo de productos AA-etox, en la tintura de la lana con colorantes ácidos. A tal fin se analiza la influencia de la cadena hidrofóbica y el contenido de óxido de etileno, como variables fundamentales de dicha constitución química, en la cinética de tintura y en la formación de complejos con el colorante en la solución tintórea.

## **2. EXPERIMENTAL**

### **2.1.- Materia, Productos y Aparatos**

Los ensayos de tintura se han realizado utilizando una lana de 21  $\mu$ . de finura, en forma de tejido previamente lavado y desgrasado.

El colorante utilizado ha sido el C.I. Rojo Directo 1 (C.I. 22310) citado por otros autores (3) en trabajos de este tipo. Su forma comercial ha sido purificada por precipitación. Es un colorante bencidínico con un grupo sulfónico y uno carboxílico que le confieren solubilidad en agua y su masa molecular es de 627 dalton.

Como productos auxiliares se han empleado dos series de AA-etox con distinto radical hidrocarbonado y contenido variable de óxido de etileno, sintetizadas por Tensia Surfac de Barcelona; dichas series son: Laurilamina con 15, 20, 25, 40 y 60 moles de óxido de etileno (LA-15, LA-25, LA-40, y LA-60) y Estearilamina con 15, 20 y 25 moles de óxido de etileno (EA-15, EA-20, y EA-25). El grado de pureza de estos productos es elevado ya que existe una muy buena concordancia entre sus masas moleculares teóricas y los valores reales determinados por valoración del grupo amino, y en todo caso muy superior a la pureza que suelen presentar los productos comerciales utilizados como auxiliares textiles.

Las mediciones espectrofotométricas se han realizado en un espectrofotómetro UV-Vis Pye Unicam SP-1750 con registrador incorporado, en el que se ha termostatizado la cámara de medición.

Los ensayos de tintura se han realizado en un aparato Multi-Dye de Renigal, con un dispositivo acoplado al recipiente de tintura que permite realizar extracciones de la solución para el control cuantitativo de la cinética de tintura.

### **2.2.- Plan experimental**

Se han realizado dos tipos de ensayos.

- 1) Análisis espectrofotométrico de las soluciones de tintura.
- 2) Cinéticas de tintura.

El análisis espectrofotométrico de las soluciones iniciales de tintura se ha realizado en las siguientes condiciones:

Colorante comercial:	50 mg/l
Sulfato sódico calcinado:	0,5 g/l
Acetato sódico anhidro:	1,64 g/l
Acido acético o sosa caústica	hasta pH = 7
AA-etox....	Variable según RM
Temperaturas	25° y 90° C.
RM colorante/AA-etox	1/0, 2/1, 1/1, 1/2, 1/4, 1/8 y 1/16

Las mediciones se realizaron en el máximo absoluto de absorción en cada caso que oscila alrededor de 500nm debido a su desplazamiento al variar la RM y la temperatura.

Las cinéticas de tintura se han realizado en condiciones análogas a las señaladas para el análisis espectrofotométrico, ya que uno de los objetivos del estudio es relacionar el comportamiento tintóreo con la formación de complejos del colorante en la solución. Las tinturas se realizaron a la relación del baño 1/100 y durante un tiempo máximo de dos horas a 90° C, ya que tiempos superiores no son usuales en este tipo de tinturas. Se eligió el tampón acético-acetato con objeto de que los resultados de este estudio fuesen comparables con los que se obtengan a pH inferiores ya que se ha demostrado (6) que el tipo de tampón influye mucho en la absorción de colorante ácidos por la lana.

El control cuantitativo de la cinética se ha realizado por valoración colorimétrica de las extracciones de baño previa adición de un 20% en volumen de piridina.

### 3. RESULTADOS

Los resultados obtenidos en el análisis espectrofotométrico de las disoluciones de colorante en presencia de las AA-etox y en función de la RM colorante/AA-etox se resumen en las gráficas de las Fig. 1 (LA-25), Fig. 2, Fig. 3 (LA-etox), Fig. 4 (EA-etox) y Fig. 5 (LA-15). Esta última puede considerarse representativa de los resultados encontrados con los demás miembros de ambas series.

En las fig. 6, 7 y 8 se muestran las cinéticas de tintura de lana en presencia de la LA-15, EA-25 y LA-60 respectivamente.

Estos ejemplos son representativos de los resultados obtenidos con las demás AA-etox de ambas series.

### 4. DISCUSION

#### 4.1.- Análisis espectrofotométrico

Es un hecho conocido que a partir de las variaciones de absorbancia que presenta un colorante a concentración constante, al modificar las condiciones físicas o químicas de la disolución, se puede deducir la variación del contenido de unidades absorbentes, ya que de acuerdo con la ley de Beer existe una proporcionalidad directa entre la absorbancia y el número de unidades absorbentes para compuestos solubles.

Cuando la absorbancia disminuye, siendo constante la concentración de colorante, debe atribuirse a la formación de nuevas especies, que den lugar a la desaparición del colorante en su estado inicial, sea por formación de agregados del propio colorante, sea por formación de complejos con otros productos adicionados a la solución, sea por una combinación de ambos fenómenos.

Algunos autores (7), (8) y (9) han establecido incluso ecuaciones teóricas para cuantificar la agregación del colorante, o el tipo de complejo establecido, a partir de las variaciones de absorbancia.

La Fig. 1 muestra la evolución del espectro del C.I. Rojo Directo 1 en presencia de distintas concentraciones de LA-25 a 25°C y 90°C.

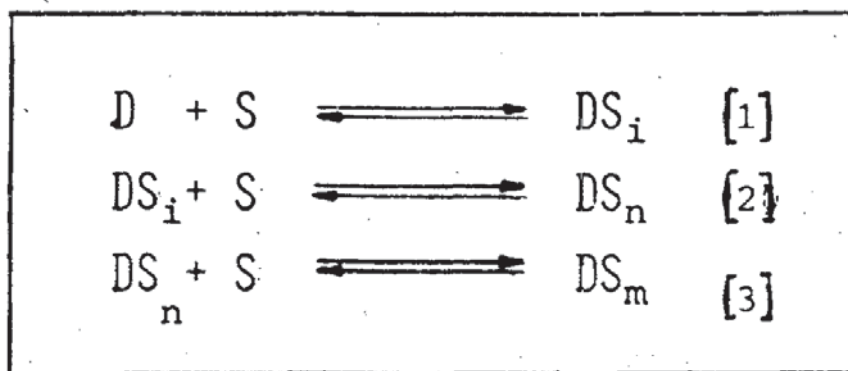
A 25°C y  $\lambda = 500\text{nm}$  se puede apreciar dos series de curvas: la primera con RM 1/0, 8/1, y 4/1 y la segunda que comprende desde R/M 2/1 hasta 1/8. Cada serie presenta un punto isobéptico a diferentes longitudes de onda, lo cual significa la presencia de dos especies moleculares en equilibrio para cada serie; siendo la gráfica correspondiente a la R/M 2/1 la que indica el paso de la primera serie a la segunda, puede considerarse que en esta RM, coexisten los dos equilibrios.

Por otra parte, cuando se analiza la evolución a 90°C, se observa también la existencia en principio de dos series pero formadas a diferentes concentraciones de producto auxiliar que a 25°C; la primera abarca desde RM 1/0 hasta 1/4 y la segunda desde 1/8 a 1/16. Asimismo, existe un desplazamiento del punto isobéptico a longitudes de onda superiores. (Por ejemplo a 25°C: 518nm y a 90°C: 530nm, para las series RM 1/0, 8/1 y 4/1, mientras que para la segunda serie se presenta alrededor de 490nm a ambas temperaturas).

Además, la evolución en la zona de 500nm, es diferente entre ambas series; en la primera, un aumento de la concentración de alquilaminas etoxiladas produce un decrecimiento de la absorbancia, mientras que en la segunda sucede lo contrario, lo cual obliga a pensar que los complejos formados evolucionan de forma diferente al variar la concentración del producto auxiliar.

Los resultados mostrados por los otros productos auxiliares son similares a los indicados para la LA-25, si bien sus valores específicos son diferentes.

La presencia de los puntos isobépticos en el espectro de absorción colorante-agente auxiliar indica la existencia de tres estados de equilibrio, los cuales también han sido detectados por otros investigadores (8) (10) en otros sistemas tintóreos. Dichos estados de equilibrio se pueden esquematizar de la siguiente forma



en donde D es el colorante, S el agente auxiliar y los subíndices i, n y m serán valores crecientes del agente auxiliar, representando a su vez «i» a un complejo insoluble «n» a uno normal y «m» a otro micelar, según nomenclatura ya utilizada por otros autores (7), (8), (10).

El análisis de los resultados espectrofotométricos ha sido realizado por el método de la razón molar (11), aplicable cuando los espectros presentan un sólo punto isobéptico y que en este caso se ha empleado independientemente para cada una de las dos series. Los resultados de este análisis aparecen en forma general en las Fig. 2, 3 y 4.

Mediante estos resultados y la interpretación que se deduce de los equilibrios anteriores se pueden indicar los puntos singulares del sistema tintóreo estudiado, los cuales se resumen en las Tablas I y II, deducidos del análisis de cada compuesto, uno de cuyos ejemplos se muestra en la fig. 5.

**TABLA I**  
**LAURILAMINAS ETOXILADAS A 25° C y 90° C**

Tipo de Complejo	Moles de LA por mol de colorante en el complejo									
	LA - 15		LA - 20		LA - 25		LA - 40		LA - 60	
	25°C	90°C	25°C	90°C	25°C	90°C	25°C	90°C	25°C	90°C
i	$\leq 1/2$	$\leq 1$	$\leq 1/2$	$\leq 1$	1/2	$1 < i < 2$	$\leq 1/2$	2	$\leq 1/2$	1/2
n	2	2	2	2	2	$4 < n < 8$	2	4	1	$< 1$
m	$\geq 8$	8	$\geq 8$	$4 < m < 8$	$\geq 8$	$> 16$	$\geq 8$	8	$4 < m < 8$	$\geq 2$

**TABLA II**  
**ESTEARILAMINAS ETOXILADAS A 90° C**

Tipo de complejo	Moles de EA por mol de colorante en el complejo		
	EA - 15	EA - 20	EA - 25
	90°C	90°C	90°C
i	1	-	-
n	2	1	1
m	8	$4 < m < 8$	4

De los resultados encontrados aplicando el método de la «relación molar» para las LA-etox a 25 y 90°C puede indicarse lo siguiente:

- La formación del complejo DS<sub>i</sub> se alcanza a las mismas relaciones molares para todas las LA-etox a la temperatura de 25°C; un aumento de la temperatura a 90°C muestra una tendencia a incrementar la cantidad de LA-etox que interviene en el complejo, con excepción de LA-60.
- La formación del complejo DS<sub>n</sub> se alcanza a las mismas relaciones molares para todas las LA-etox a la temperatura de 25°C, excepto para LA-60; a 90°C la situación varía según el tipo de LA-etox, debiendo señalar el diferente comportamiento de la LA-60.

- El complejo micelar  $DS_m$  se forma a  $25^\circ\text{C}$  a relaciones superiores a 8 para todas las LA-etox, con excepción de la LA-60; a  $90^\circ\text{C}$  existe también un comportamiento diferenciativo, más acusado en la LA-60.

La longitud de la cadena oxietilenada muestra su influencia a  $90^\circ\text{C}$ , si bien se puede diferenciar dos grupos de comportamiento:

Por una parte, las LA-15 y LA-20 con una tendencia a disminuir «m» al aumentar la cadena oxietilenada. de otro lado, las LA-25, LA-40 y LA-60 con una tendencia a disminuir el valor de «n» y «m» al aumentar el número de moles de óxido de etileno, lo cual ha sido observado por otros autores.

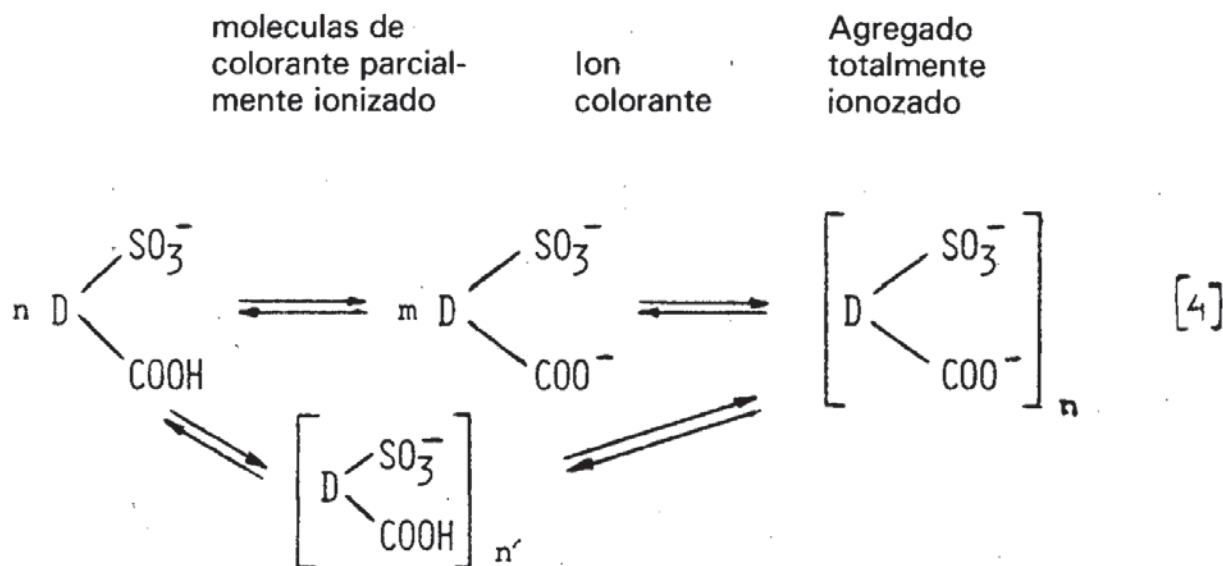
En la serie de las EA-etox a  $90^\circ\text{C}$  no se pone de manifiesto el complejo  $DS_i$ ; análogamente a las LA-etox hay una tendencia a disminuir «n» y «m» al aumentar la longitud de la cadena etoxilada.

Ante estos resultados cabe preguntarse cual es el posible mecanismo de interacción entre estos productos auxiliares y el colorante.

#### 4.2.- Formación del complejo

Como explicación de la fenomenología reseñada, se han establecido las siguientes interpretaciones.

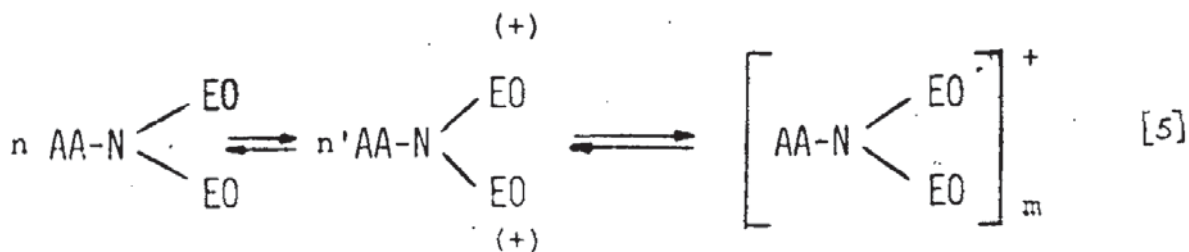
- Se establece un equilibrio entre el colorante molecular y los agregados que éste forme en la solución tal como se indica en la ecuación [4]



Agregado parcialmente ionizado

De acuerdo con el pH de la tintura y la estructura del colorante, a  $\text{pH} = 7$  las especies principales serán el anión colorante y el agregado completamente ionizado.

A  $\text{pH} 7$  la AA-etox es débilmente catiónica debido a la unión de las moléculas de agua al oxígeno de las cadenas polioxietilenadas, dando origen a la formación de bases débiles de oxígeno (8) (10) (12). El carácter catiónico de estos compuesto debido a la ionización del átomo de nitrógeno, mediante la formación de una sal de amina, puede ser otra posibilidad a tener en cuenta, si bien a  $\text{pH} = 7$  dudamos de la existencia de la misma, la cual podría producirse a  $\text{pH}$  inferiores. Este carácter débilmente catiónico puede dar lugar a los compuestos



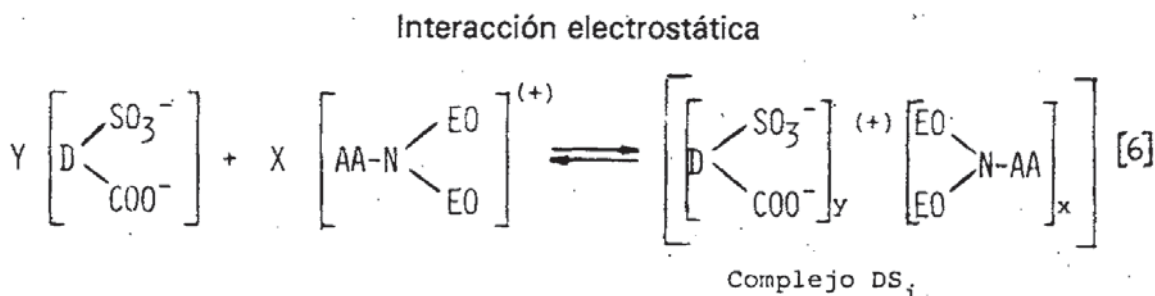
Molécula Simple

Molécula Cargada Positivamente a pH = 7

Micela cargada positivamente

Al citar los estados de equilibrio en la formación del complejo colorante-alquilamina etoxilada se indicó la existencia de tres tipos, DS<sub>i</sub>, DS<sub>n</sub> y DS<sub>m</sub>, formados de menor a mayor concentración de producto auxiliar en la solución. Por otra parte, los resultados mostrados en las fig. 2, 3 y 4 y en las tablas I y II nos indican las relaciones estequiométricas en que estos complejos se forman, así como la evolución de las absorbancias del complejo al variar la concentración del producto auxiliar. De todo ello se infiere lo siguiente:

El complejo DS<sub>i</sub> se forma por interacción de tipo iónico.

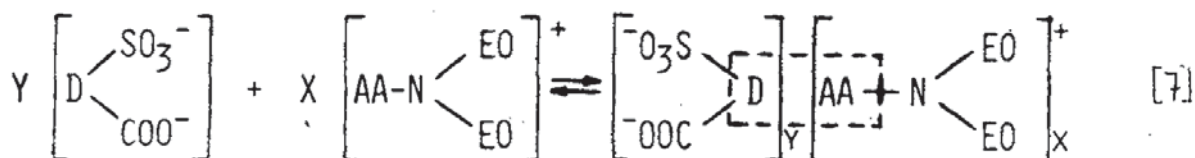


Este complejo es de naturaleza mas hidrófuga que sus componentes y origina una disminución de la absorbancia.

En líneas generales, la estequiometría es del orden D<sub>2</sub> S<sub>1</sub>, X = 1, eY = 2, para las LA-etox a 25°C y del orden D<sub>1</sub> S<sub>1</sub> para éstos componentes a 90°C, variando algo entre ellos.

A 25°C, el equilibrio DS<sub>i</sub>  $\rightleftharpoons$  DS<sub>n</sub>, se desplaza a la derecha al aumentar la concentración de producto auxiliar, originando un incremento de absorbancia; ello es posible si el complejo DS<sub>n</sub>, es de carácter más hidrofílico que DS<sub>i</sub>, lo cual puede suceder si el enlace entre el colorante y la AA-etox es de tipo hidrófobo según el esquema adjunto.

#### INTERACCION HIDROFOBICA





$$\frac{X}{Y} = n \quad \text{COMPLEJO DS}_n$$

$$n < m$$

$$\frac{X}{Y} = m \quad \text{COMPLEJO DS}_m$$

En el caso de las LA-etox a 25°C la estequiometría del complejo DS<sub>n</sub> es del orden D<sub>1</sub> S<sub>2</sub>, Y = 1 y X = 2, excepto la LA-60 con D<sub>1</sub> S<sub>1</sub>. Como vimos anteriormente, a 90°C existe un comportamiento más variado.

En las EA-etox se podrían establecer análogos consideraciones que omitimos para no hacer demasiada extensa esta comunicación.

El complejo DS<sub>m</sub> existente en forma predominante a las concentraciones más elevadas, produce también aumentos de la absorbancia y finalmente una estabilidad en los valores de ésta que se mantiene constante e independiente del incremento de concentración de la AA-etox. Tanto en el caso del complejo DS<sub>n</sub> como en el del DS<sub>m</sub> el discernir, si el aumento de la absorbancia se produce no sólo como consecuencia del cambio de estructura del complejo sino también a causa de disminuir el número de moléculas de colorante agregadas en el complejo, es un aspecto que de momento no ha podido ser estudiado.

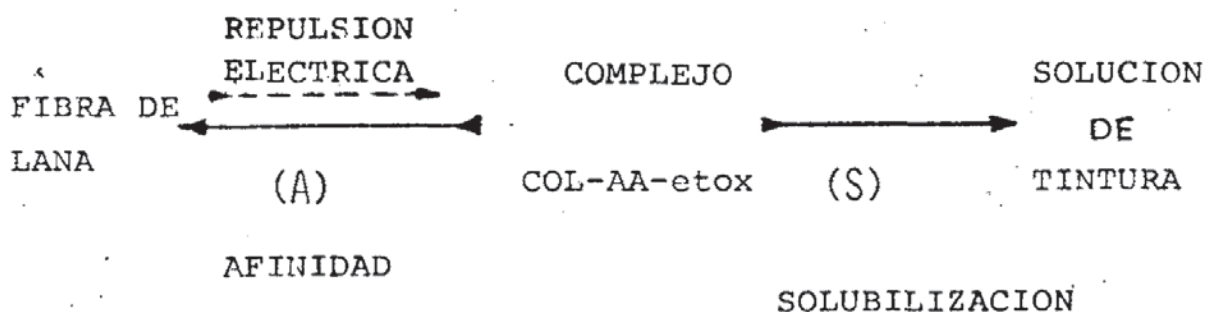
#### 4.3.- Cinéticas de tintura

Del análisis de los resultados tintóreos obtenidos se puede indicar que el efecto de las AA-etox sobre la velocidad de tintura y el agotamiento a los 120 minutos depende de la RM empleada, y ambos, velocidad y agotamiento disminuyen a las concentraciones más elevadas de AA-etox, llegando al final de la tintura a valores del 50% e inferiores en el RM 1/8 de las LA-15, LA-25 y LA-60 y en las RM 1/4 y 1/8 de las EA-15, EA-20 y EA-25. Un ejemplo de este hecho puede verse en las Fig. 6, 7 y 8 representativas del comportamiento de todas las AA-etox.

Dicha acción es menos intensa a medida que aumenta la RM entre el colorante y la AA-etox, llegando a producir en las RM más altas 2/1 y 1/1, un efecto acelerador tanto más intenso cuanto menor es el contenido de óxido de etileno, tal como se observa en las gráficas correspondientes a dichas RM de la Fig. 6, con cinéticas más rápidas que la del colorante solo. Este fenómeno se produce en la RM 2/1 de la LA-25 y desaparece en la LA-60, Fig. 8, repitiéndose también en las RM 2/1 y 1/1 de la EA-15 para desaparecer en la EA-20 y EA-25 como se observa en la Fig. 7.

El mecanismo que a nuestro juicio explica este comportamiento es el siguiente:

Partiendo de las hipótesis planteadas en 4.2 y de que no se ha detectado la presencia de auxiliar fijado sobre la fibra según el método descrito por García Domínguez y Sánchez Leal (13), el complejo colorante-AA-etox se ve sometido a dos atracciones o afinidades de tipo antagónico según el esquema siguiente:



La atracción representada como (A) está compuesta a su vez por dos efectos contrapuestos, por una parte la propia afinidad del colorante y/o del complejo por la fibra, que será función del mayor o menor grado de agregación del colorante y del tipo de complejo formado y por otra la repulsión que la fibra ejerce sobre la carga negativa del ión colorante y que a su vez será mayor o menor según se halle más o menos neutralizada en el seno del complejo Col-AA-etox.

La atracción (S) hacia la fase acuosa se puede ejercer sobre el colorante y sobre el complejo Col-AA-etox.

La atracción sobre el colorante será tanto mayor cuanto menor sea el grado de agregación del mismo.

La atracción sobre el complejo, para un determinado estado de agregación del colorante, será tanto mayor cuanto mayor sea la oclusión del agregado en la micela de AA-etox, supuesta suficiente la concentración de auxiliar para que sea posible su formación en la solución de tintura.

Esta solubilización dependerá, por un lado, de la capacidad de la AA-etox para formar enlace hidrófobo con el colorante y por otro de la hidratación del compuesto tensoactivo debida a la longitud de la cadena oxietilenada.

Ambos efectos, (A) y (S) serán en consecuencia, función de la RM y tal como se observa en las Figs. 6, 7 y 8 para las RM 1/4 y 1/8 predomina el efecto (S) sobre el (A) en todos los auxiliares, LA-15 y EA-25 y LA-60 debido al elevado contenido de AA-etox; esta situación se produce también en los otros productos estudiados.

Sin embargo, para los auxiliares de bajo contenido de óxido de etileno, LA-15, EA-15 y LA-20 a las RM altas 2/1 y 1/1 con bajo contenido de auxiliar se produce el predominio del efecto (A) sobre el (S), dando cinéticas más rápidas incluso que en ausencia de auxiliar (Fig. 6). Este hecho puede ser debido a la neutralización parcial de la carga eléctrica del colorante, con lo cual disminuye la repulsión electrostática por la fibra.

De otra parte, para bajas concentraciones de las AA-etox de elevado contenido en óxido de etileno, la formación del complejo DS<sub>i</sub> no produce una cinética más rápida que la del colorante solo, debido a que el incremento de la afinidad, -efecto A-, queda contrarrestado por la mayor capacidad solubilizante de la cadena oxietilenada, efecto S.

A medida que el aumento de la concentración de AA-etox da lugar a la formación de los complejos DS<sub>n</sub> y DS<sub>m</sub>, el efecto solubilizante S, debido al carácter de estos complejos, produce tanto una disminución de la velocidad de tintura como una mayor retención del colorante en el baño. Este comportamiento es general para todas las AA-etox estudiadas.

Cuando el equilibrio  $DS \rightleftharpoons DS_m$  está muy desplazado hacia este último, incrementos posteriores de AA-etox no modifican ni la cinética ni el agotamiento final, Fig. 8 (LA-60).

Por último, cabe señalar que a lo largo de la tintura, el complejo colorante AA-etox, disminuye desde la RM inicial, hasta un valor muy pequeño, el límite teórico tiende a cero si el agotamiento fuese del 100%, al ser absorbido el colorante por la fibra, con lo cual la solubilización del resto de colorante que queda en la solución podría ser más efectiva a medida que avanza la tintura. En consecuencia el agotamiento final debería ser análogo para todas las RM de una misma AA-etox e inferior al de la RM 1/0. Sin embargo, por los resultados obtenidos, parece que este fenómeno tiene una influencia mucho menor que la propia concentración inicial de AA-etox que determina el estado coloidal o micelar del producto auxiliar.

## 5. - CONCLUSIONES

- La interacción entre el C.I. Rojo Directo 1 y las AA-etox estudiadas da lugar a tres tipos de complejos,  $DS_i$ ,  $DS_n$  y  $DS_m$ , para los cuales se han deducido las RM en la cuales se forman.
- Las RM para la formación de los complejos se ven, en la mayoría de los casos, afectados por la temperatura.
- La formación del complejo  $DS_i$  se produce por interacción de tipo electrostático, mientras que la de los complejos  $DS_n$  y  $DS_m$  parece ser de tipo hidrófobo.
- La influencia de las Alquilaminas oxietilenadas en la tincura de la lana depende tanto de la constitución química del compuesto, esto es, longitud de la cadena hidrocarbonada y grado de oxietilación, como de la relación molar entre el colorante y el auxiliar, confirmando en este último caso los resultados hallados por otros autores (3) (7) (8).
- Para RM con bajo contenido de AA-etox puede producirse un efecto acelerador de la tincura tanto mayor cuanto menor sea el contenido de óxido de etileno.
- Al aumentar el contenido de AA-etox en la solución de tincura y, para una determinada concentración, al aumentar el grado de oxietilación del auxiliar, se produce un efecto retardador debido a la solubilización del agregado colorante y/o del complejo en el seno del auxiliar.
- El cambio de cadena hidrocarbonada de Lauril a Estearil hace un efecto análogo al incremento del grado de oxietilación, debido posiblemente a que disminuye la concentración necesaria para llegar al estado micelar y por ello se produce la solubilización del colorante en forma análoga a la de otras AA-etox, de mayor grado de oxietilación y de cadena hidrocarbonada más corta.

## 6.- AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Wool Foundation y a las empresas Tensia Surfac e ICI España, las ayudas económicas y materiales que han permitido la realización de este trabajo.

Nuestro reconocimiento a la Srta. Montserrat Guillén por su colaboración en el desarrollo del trabajo experimental.

## 7.- BIBLIOGRAFIA

- (1) British Patent. 1, 133, 639; B.P. 1, 160, 343  
British Patent. 1, 191, 588; British Patent 1, 213, 609; British Patent. 1, 218, 715; British Patent. 1, 161, 717.
- (2) Le précédé Sandogen NH, Sandoz A.G., Bâle. S.B. 005-98-68
- (3) Hughes J.A., Summer H.H., Taylor B; J.S.D.C. 87, Dec. 1971. p. 463
- (4) Brooks J.H.; J.S.D.C., 90. May. 1977. p. 158
- (5) Valko E.I.; Review of Progress in Coloration, vol. 3 1972. p. 50
- (6) Burdett B.C., Cook C.C., Guthrie J.; J.S.D.C., 93. Feb. 1977. p. 55
- (7) Luck W.; J.S.D.C., 74. April 1958. p. 221
- (8) Nemoto Y., Funahashi H.; Ind. Chem. Prod. Res. Dev. 1980, 19. p. 136-142
- (9) Coates E.; J.S.D.C., 85. August, 1969. p. 355
- (10) Stevenson D.M., Duff D.G., Kirkwood D.J.; J.S.D.C., 97. Jan. 1981. p. 13
- (11) Rao C.N.; Espectroscopia UV. y visible; EXEDRA ed. Alhambra 1970 p. 149, 156

(12) Oliver and Preston. Nature 164, (1949) p. 242

(13) Sánchez Leal J., García Domínguez J.J., La formación de pseudomicelas como aportación a la teoría de absorción de tensioactivos iónicos sobre proteínas y su aplicación a la estampación diferencial.

Iller. Premio Jorge Camp. Granollers 1973. Ed. Departamento de Investigación de S.A. Camp.

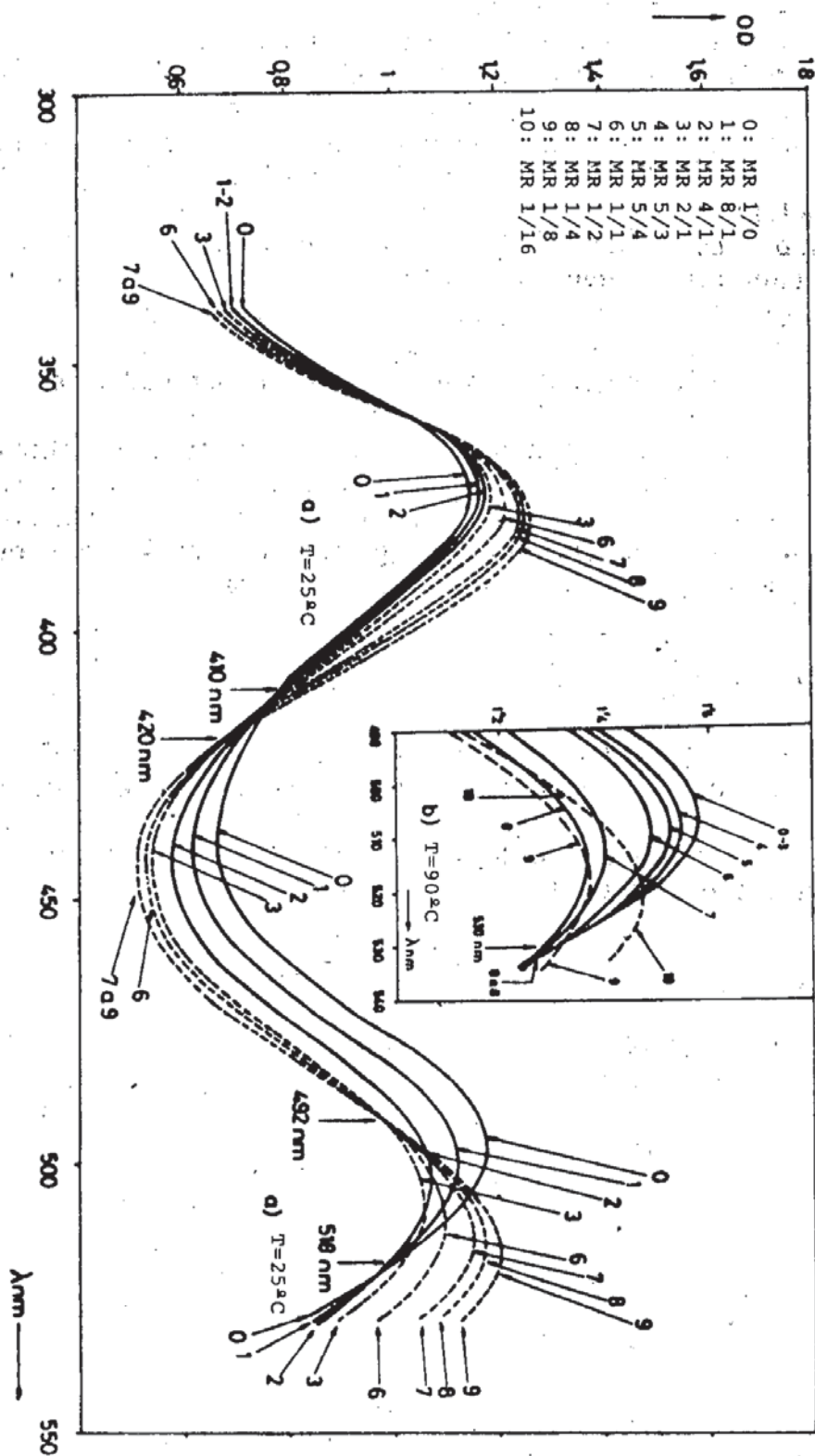


Fig. 1.- Espectros de absorción del colorante C.I. Rojo Directo 1 a pH = 7 en presencia de LA-25 y diferente RM.

Fig. 2.- Absorción del colorante C.I. Rojo Directo 1, en función de la RM, para distintas LA-etox; pH=7, T = 90° C

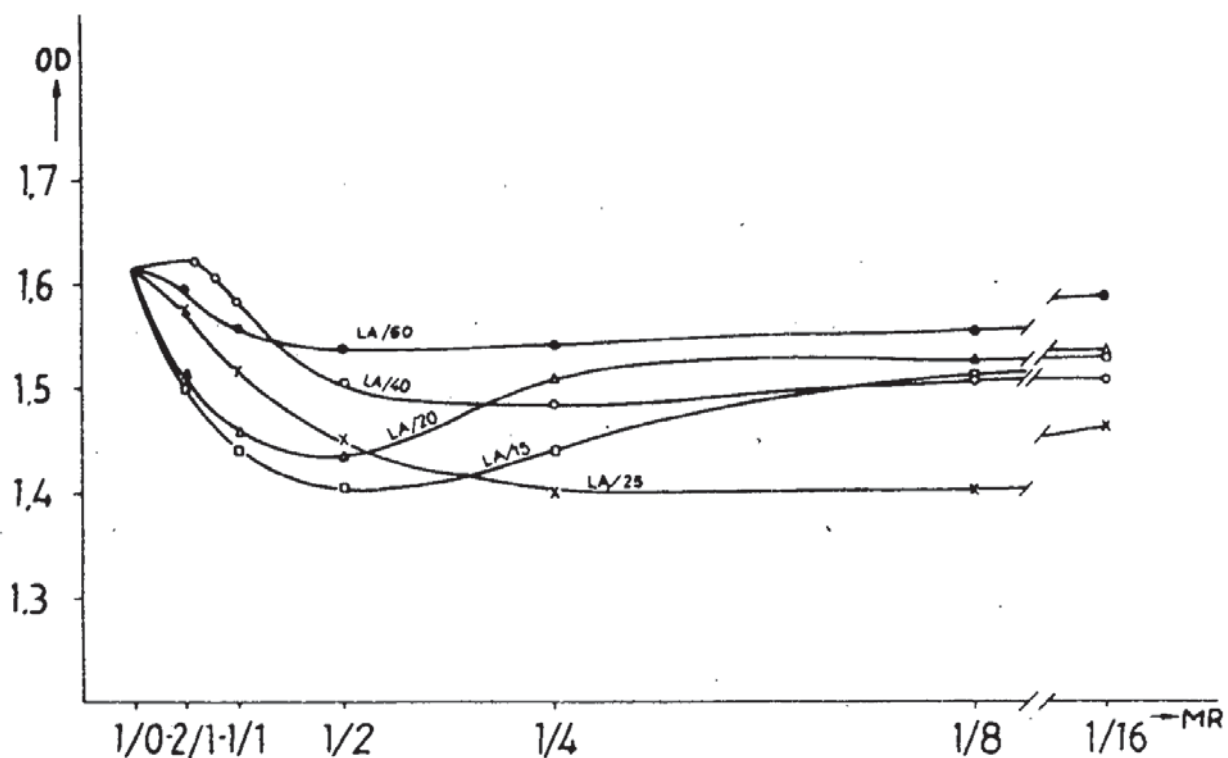


Fig. 3. Absorción del colorante C.I. Rojo Directo 1, en función de la RM, para distintas LA-etox; pH=7, T = 25° C

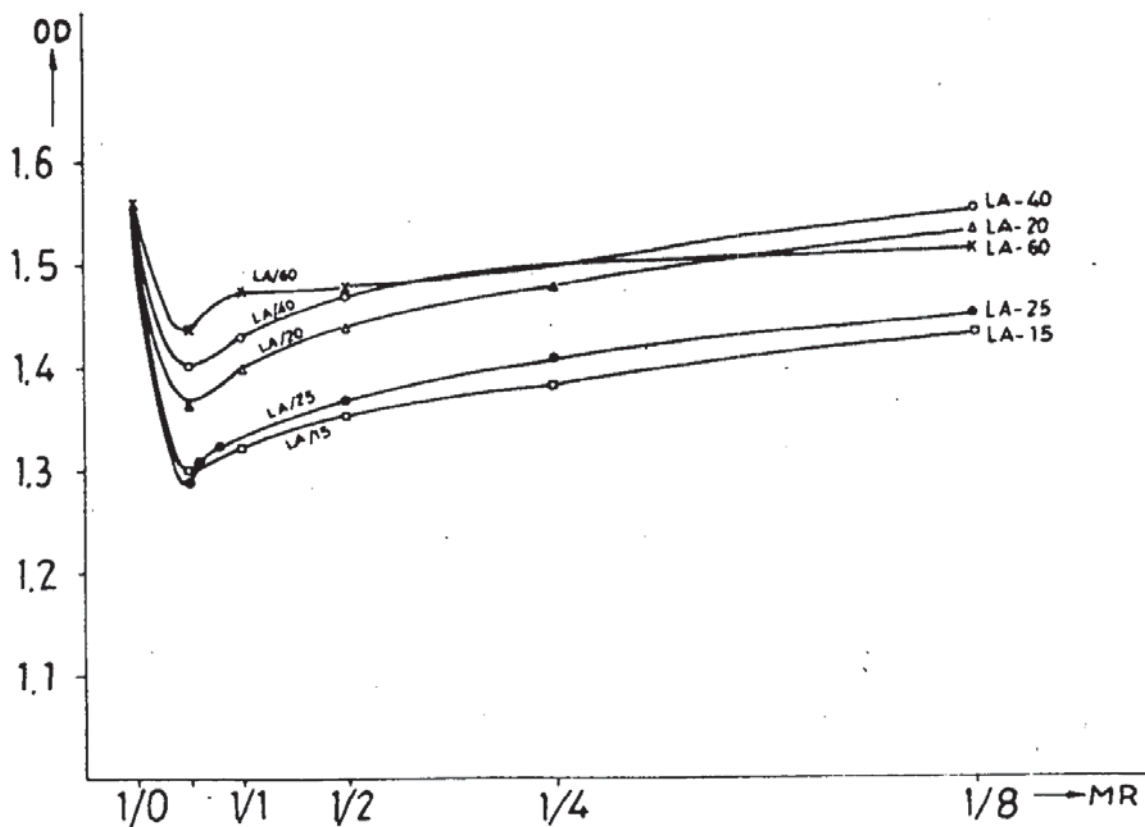


Fig. 4.- Absorción del colorante C.I. Rojo Directo 1, en función de la RM, para distintas LA-etox; pH=7, T = 90° C

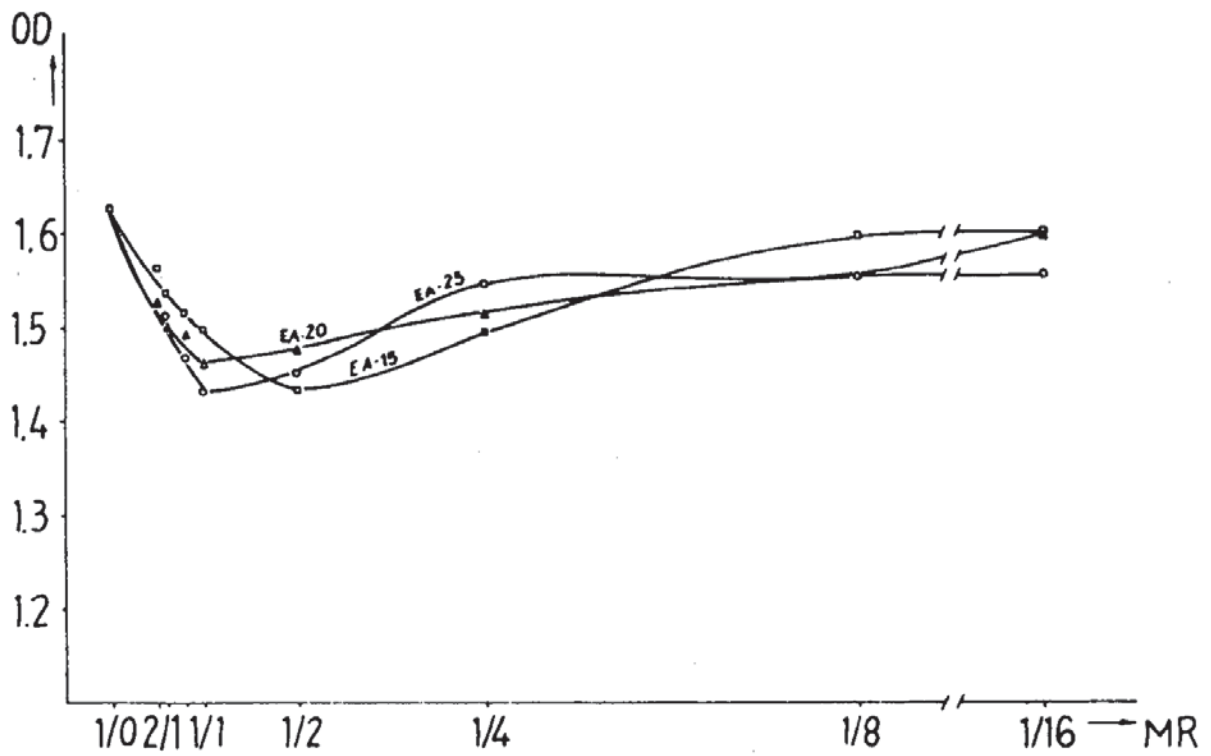


Fig. 5.- Absorción del colorante C.I. Rojo Directo 1 en función de la RM para la LA-15, y valores de i, n, m. pH=7, T = 90° C y 25° C

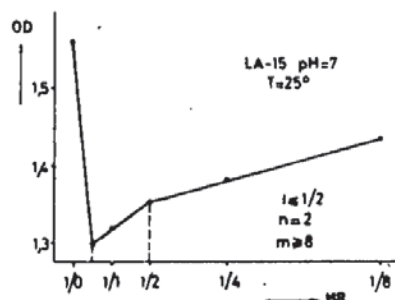
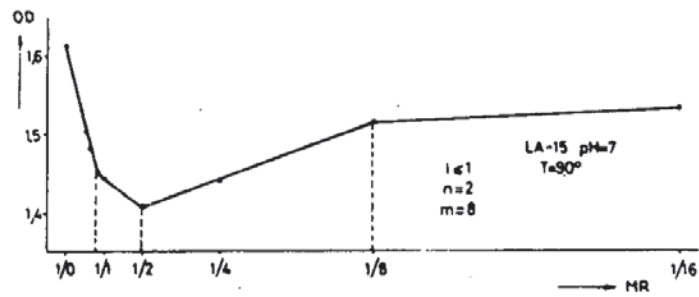


Fig. 6.- Cinéticas de tintura del colorante C.I. Rojo Directo 1, en presencia de LA-15 a distintas RM, pH=7, T = 90° C

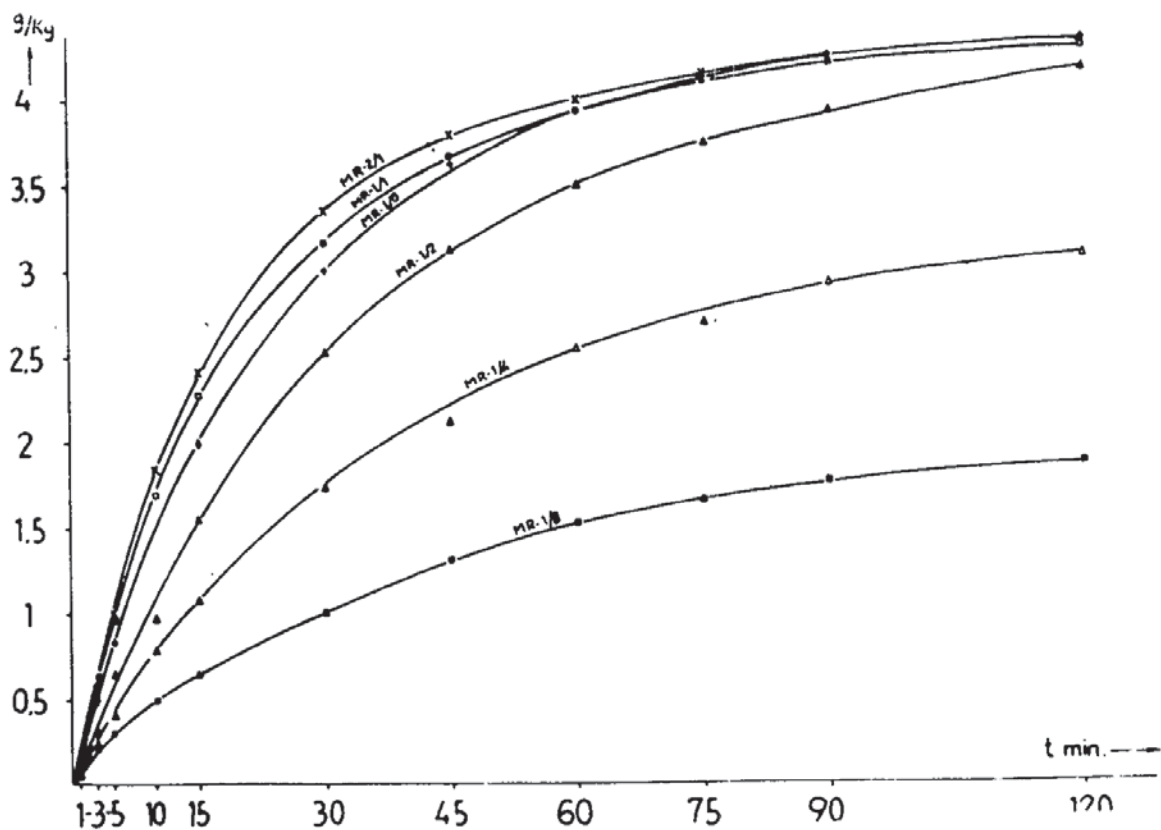


Fig. 7.- Cinéticas de tintura del colorante C.I. Rojo Directo 1, en presencia de EA-25 a distintas RM, pH=7, T = 90° C

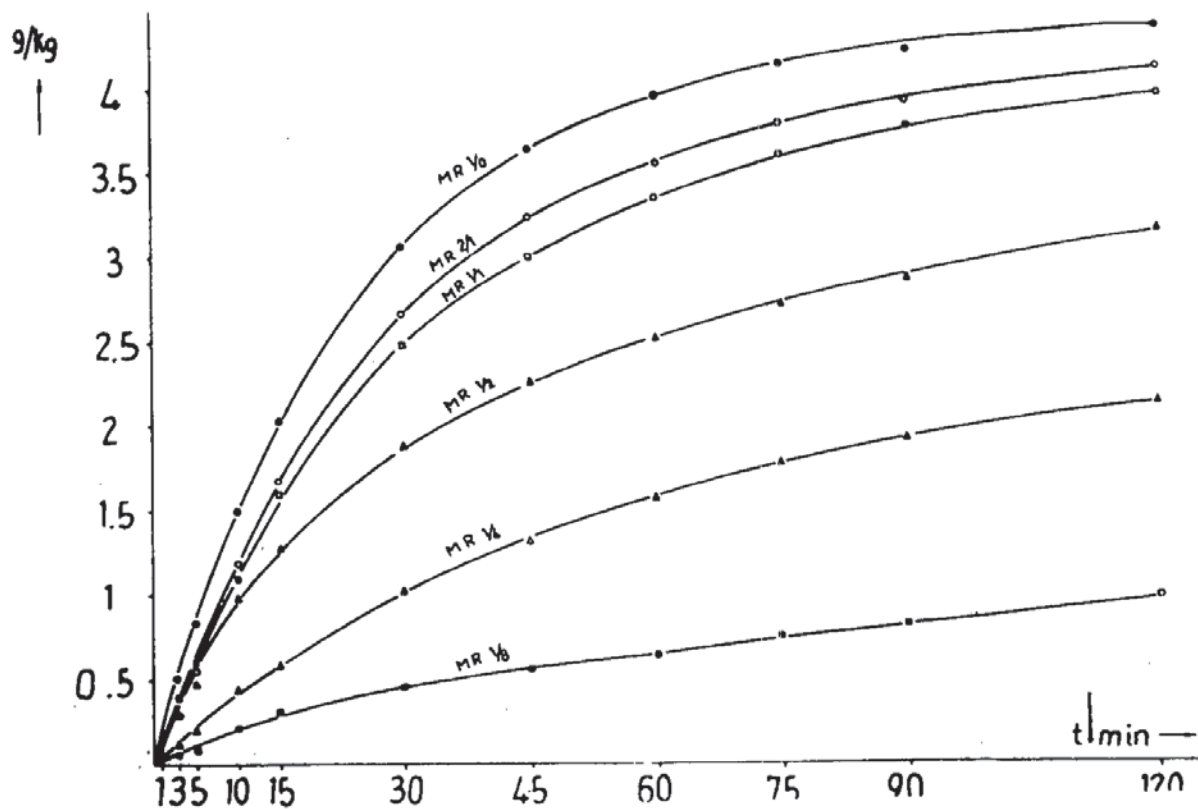


Fig. 8.- Cinéticas de tintura del colorante C.I. Rojo Directo 1, en presencia de LA-60 a distintas RM, pH=7, T = 90° C

