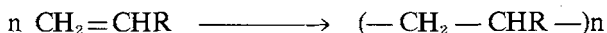


Relaciones entre la estructura química de las fibras acrílicas y su comportamiento tintóreo^(*)

Por J. S. Ward, B. Sc.

Director del Laboratorio de Investigaciones de Tintura de Courtaulds, Ltd. (Inglaterra)

El proceso de polimerización por adición:



fibra. utilizado por los fabricantes de fibras acrílicas permite una considerable flexibilidad con respecto a la composición del polímero a partir del cual se produce la fibra. El componente principal de todas las fibras acrílicas es el acrilonitrilo, $\text{CH}_2 = \text{CHCN}$, y las primeras fibras acrílicas se hicieron a partir de un polímero conteniendo casi un 100 % de acrilonitrilo. En la actualidad, estas fibras se hacen con copolímeros distribuidos al azar, conteniendo por lo general un 85 - 90 % de acrilonitrilo, y el restante 10-15 % de uno, o más frecuentemente dos, comonomeros de los siguientes tipos:

TABLA I

Neutro	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\ \\ \text{OOC CH}_3 \\ \text{acetato de vinilo} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{COOCH}_3 \\ \text{metacrilato de metilo} \end{array}$
Acido	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\ \\ \text{COOH} \\ \text{ácido acrílico} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OSO}_2\text{OH} \\ \text{ácido alil sulfúrico} \end{array}$
Básico	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\ \\ \text{C}_5\text{H}_4\text{N} \\ \text{vinilpiridina} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \\ \text{etilenimina} \end{array}$

La estructura de un copolímero acrílico terciario, constituyente típico de una fibra de esta clase, puede verse en la figura 1.

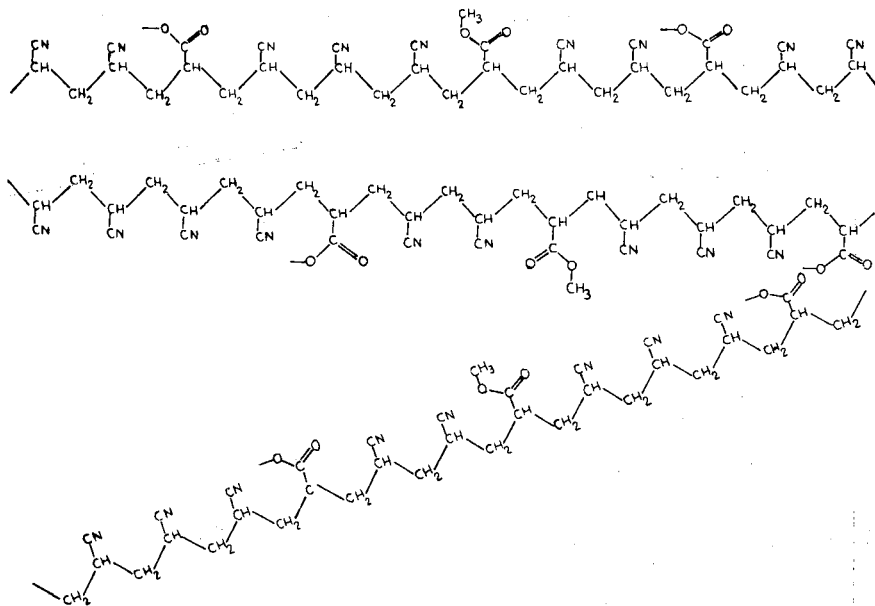
Las razones principales para la adopción de copolímeros, de preferencia sobre los homopolímeros de acrilonitrilo, son:

a) Son más fácilmente solubles en disolventes industriales y se estiran en caliente con mayor facilidad, lo que simplifica el proceso de fabricación.

b) Se tiñen más fácilmente y confieren con mayor frecuencia una mejor solidez a los colorantes.

(*) Conferencia pronunciada en la E. T. S. de Ingenieros Industriales el día 20 de noviembre de 1967.

Se deben estas propiedades a la estructura molecular menos regular de los copolímeros y a la incorporación de los grupos iónicos (ácidos o básicos), que pueden proporcionar sitios para los colorantes básicos o ácidos. Otra consecuencia de la copolimerización es un aumento en la termoplaticidad de las fibras y, en la práctica, la composición del polímero se determina valorando las ventajas antes mencionadas y comparándolas con los inconvenientes de la mayor termoplaticidad.



ACRILICA

Fig. 1

Las fibras acrílicas, que generalmente se producen como fibra cortada o peñada, se hacen con polímeros del tipo antes indicado mediante técnicas de hilatura en seco (evaporación del disolvente) o de hilatura en húmedo (dilución del disolvente). Los detalles del proceso de fabricación, que implican igualmente estirado, rizado, etc., junto con el carácter y la composición del polímero (es decir, iniciador, peso molecular, etc.) determinarán las propiedades de la fibra resultante. Ello puede dar como resultado diferencias en la velocidad y cantidad de colorante absorbido y en sus solideces entre las fibras elaboradas por distintos fabricantes, cada uno de los cuales busca la mejor combinación posible de las propiedades.

Efectos térmicos

El comportamiento tintóreo de las fibras acrílicas no puede discutirse adecuadamente sin referencia a los efectos del calor, especialmente en condiciones húmedas o mojadas. A temperatura ambiente, estas fibras se comportan como gomas «congeladas», siendo muy resistentes a la deformación mecánica e impermeables al agua y a las soluciones acuosas. Con el aumento de la temperatura, la estructura «congelada» se funde poco a poco, dejando que tenga lugar el es-

tirado o curvado con mayor facilidad y que las sustancias disueltas en soluciones acuosas penetren en las fibras. Puede ello expresarse como un declive en el módulo de la fibra; la figura 2 muestra el comportamiento de una fibra acrílica típica com-

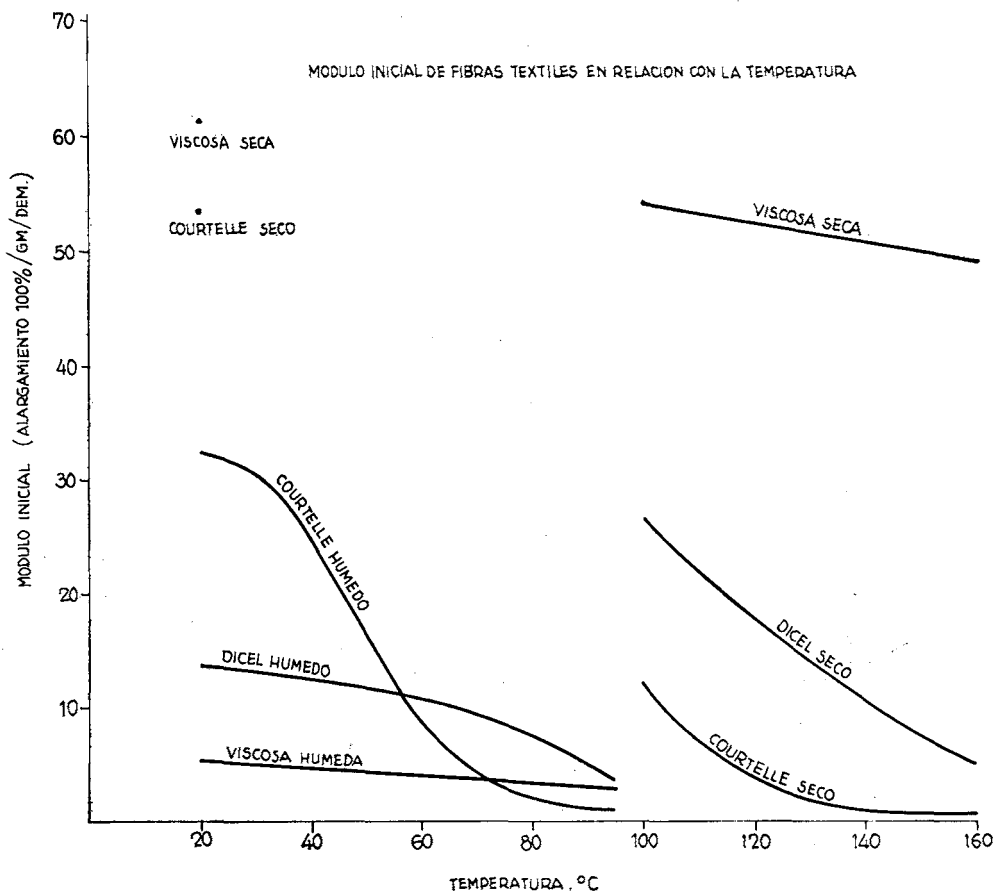


Fig. 2

parado con el de las fibras de viscosa y acetato. El tintorero está más interesado en el comportamiento tintóreo de la fibra húmeda; la curva de la fibra acrílica es notablemente más acusada que las de las otras fibras y supone un cambio de módulo de 20-30 veces entre 20°C y 100°C. A 100°C, las fibras acrílicas en húmedo pueden estirarse o doblarse por fuerzas pequeñísimas (figura 3). La caída del módulo se debe a la mayor movilidad molecular y a temperaturas superiores a 75-85°C (según el colorante y fibra), dicha movilidad es suficientemente alta para que los colorantes penetren en, o salgan de, las fibras.

Las fibras acrílicas que se han estirado en caliente y se han enfriado rápidamente, como se hace en el proceso Turbo para conferir alta voluminosidad, retienen su elasticidad en el estado «congelado», si bien en ausencia de esfuerzo, el aumento de la temperatura permitirá que tenga lugar un encogimiento, dependiendo la cantidad de relajación de la temperatura del tratamiento, como se ve en la figura 4.

Tintura con colorantes dispersos

Los colorantes dispersos son absorbidos por todas las fibras acrílicas, pero presentan —por lo general— poca sustentividad (figura 5), tonos relativamente mates y mala reproducción del color, lo que hace que resulten antieconómicos al aplicarlos en tonos intensos y, en consecuencia, su utilidad se ve por ello limitada. Según las teorías modernas de la tintura con colorantes dispersos, estas caracterís-

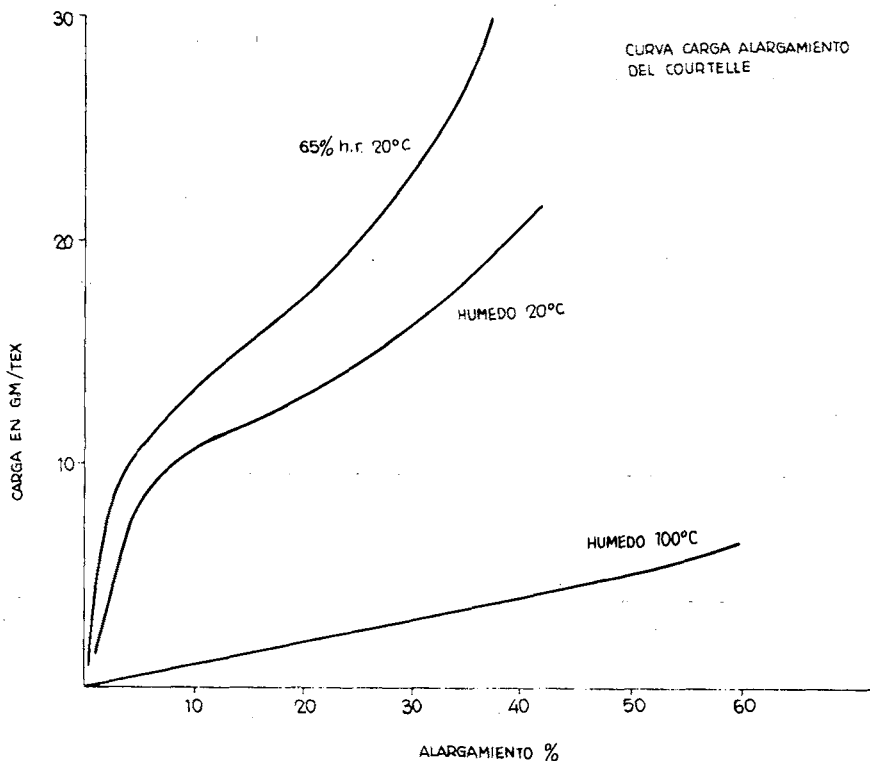


Fig. 3

ticas son sintomáticas de poca solubilidad de los colorantes en las fibras. Esto es especialmente cierto en lo que se refiere a los primeros tipos de poliácilonitrilo 100%; los copolímeros se comportan bastante mejor y es evidente que ciertos monómeros confieren una mayor solubilidad. La composición del polímero influye asimismo en el matiz y solidez a la luz de los colorantes dispersos, variando este efecto de colorante a colorante. En la Tabla II se ofrece una comparación de las propiedades de los colorantes dispersos en distintas fibras, en lo que se refiere a la solidez a la luz a intensidad constante.

Se observa que la solidez a la luz de muchos colorantes en las fibras modernas es elevada, incluso en matices ligeros. Se ha atribuido esto a la impermeabilidad de la fibra «congelada», a la humedad y al oxígeno, que normalmente tiene lugar en las reacciones de pérdidas de color.

Aparte de un contado número de colorantes, especialmente aquellos que poseen un carácter básico, la mayoría de los colorantes dispersos se utilizan solamente para tonalidades claras. A este respecto, cabe indicar que un bajo agotamiento de un baño de colorante es ventajoso, porque la igualación de la tintura se ve facilitada por la reserva de colorante sin fijar; por otro lado, una repetición precisa exige un rigido control de las condiciones tintóreas.

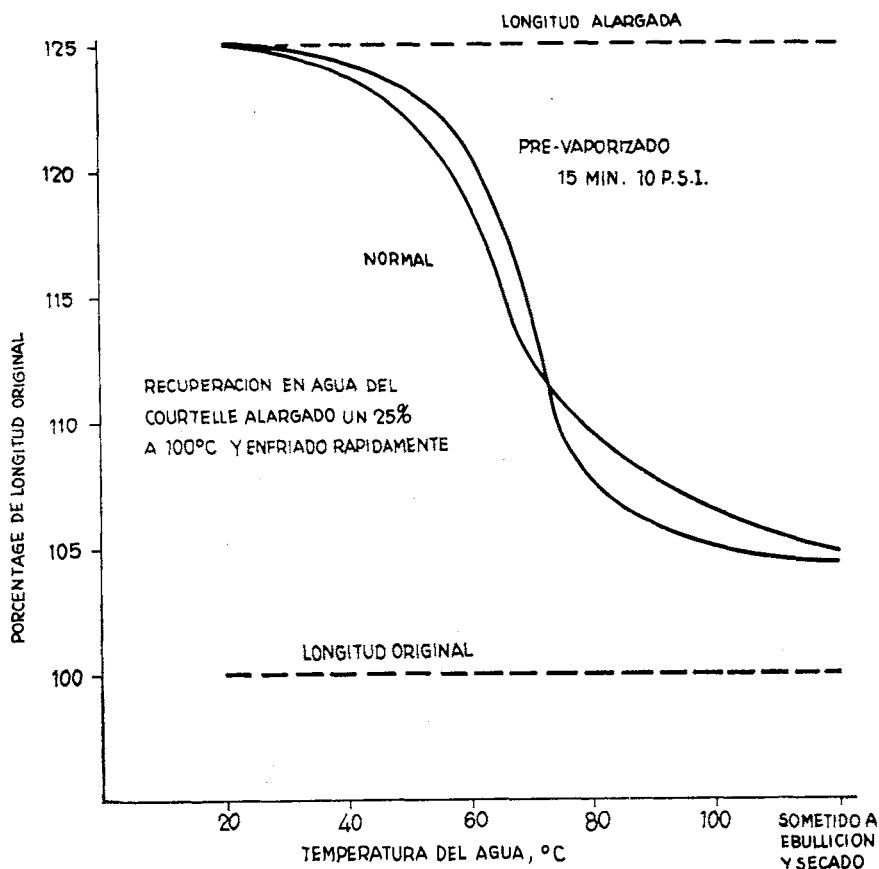


Fig. 4

TABLA 2

Solidez a la luz diurna de los colorantes dispersos en tonos claros sobre fibras acrílicas antiguas y nuevas

Indice Color N.º	Solidez a la luz (intensidad standard 1/25)		
	Fibras tipo anti-guo Orlon 41, PAN, etc.	Nuevos tipos de fibras Acrilan, Courtelle, Dralon, Orlon 42	
Amarillo Disperso 3	3	6	
Naranja » 3	3	5-6	
Naranja » 13	3	6-7	
Rojo » 13	3-4	6	
Rojo » 15	3-4	6-7	
Violeta » 1	3-4	6-7	
Azul » 1	2	5	
Azul » 3	2-3	6	
Azul » 14	3	6-7	

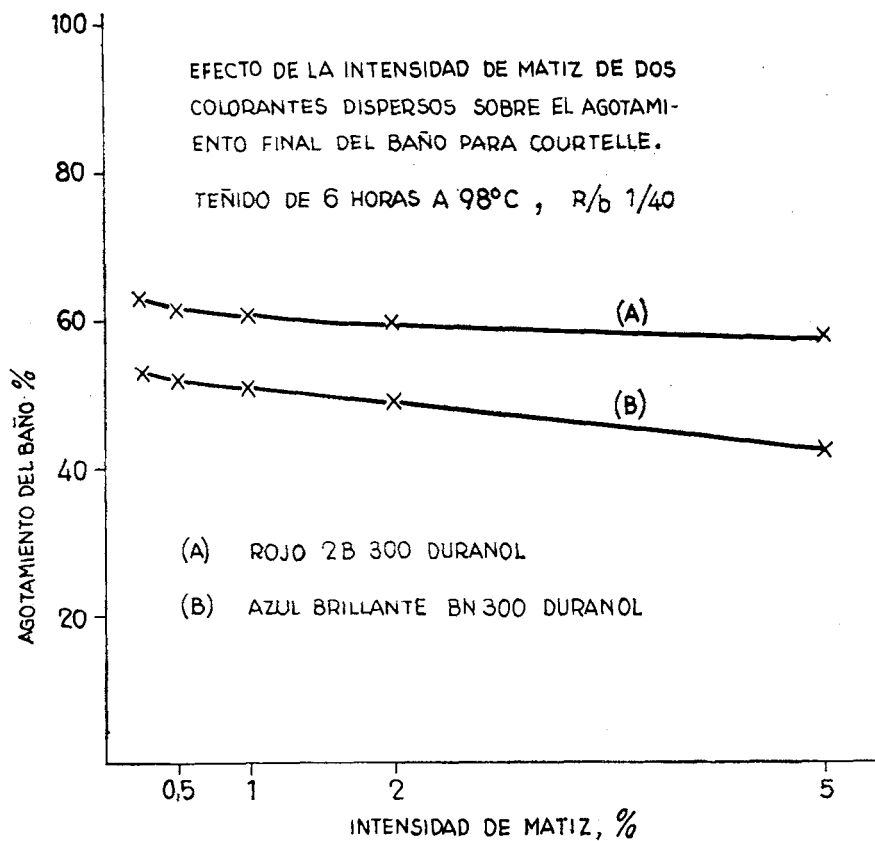


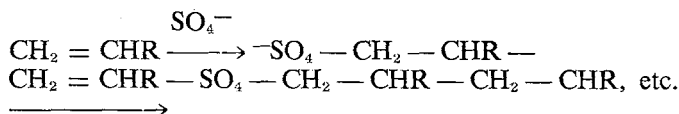
Fig. 5

Colorantes iónicos

La sustentividad de los colorantes en las fibras acrílicas es mucho mayor cuando existe una atracción iónica entre fibra y colorante. Puede esto suceder por el «radical libre» utilizado al comenzar la polimerización; un método normal de iniciación consiste en utilizar un catalizador redox basado en el ion persulfato ($S_2O_8^{2-}$), que puede reaccionar para dar radicales sulfato ($SO_4^{\cdot-}$),



cada uno de los cuales activa una molécula de monómero vinílico o acrílico y se transforma en un grupo terminal de la cadena de polímero resultante:



Las primeras fibras acrílicas poseían tales grupos terminales aniónicos, que conferían elevada sustentividad a los colorantes (básicos) catiónicos; sin embargo, puesto que cada molécula del colorante (monobásico) requería un grupo terminal, la absorción total (nivel de saturación) del colorante fue determinada por el

contenido del grupo terminal aniónico (ácido) de la fibra. Esto fue en función de la longitud de cadena molecular y, en la práctica, fue por lo general 20-25 miliequivalentes por kilogramo. Desde entonces se ha hecho patente que, para obtener una gama completa de tonos más oscuros, se requieren frecuentemente más de 20-25 miliequivalentes/kg de colorante básico. Una dificultad posterior que se presenta cuando hay insuficientes sitios para el colorante, es la competencia entre los colorantes por los sitios disponibles; en estas circunstancias, los colorantes de mayor afinidad son de preferencia absorbidos, causando grandes dificultades en el acoplamiento de matices. Es ahora ya una práctica común incluir un comonomero ácido para suplementar (o hasta sustituir) los grupos terminales ácidos y dar un número adecuado de sitios para colorantes aniónicos en la fibra. Beckman ha dado valores de saturación relativa para la absorción de colorantes catiónicos (básicos) con unas cuantas fibras acrílicas conocidas (Tabla III). Se obtienen estos valores midiendo la concentración por encima de la cual el agotamiento del equilibrio de un colorante catiónico de alta afinidad, normalmente cerca del 100 %, desciende por debajo del 95 % (relación de baño 100 : 1). Estas diferencias pueden atribuirse a:

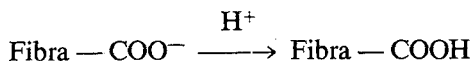
- a) Diferencias en la proporción de grupos ácidos (grupo terminal + comonomero) en la fibra.
- b) Diferencias en la naturaleza de los grupos ácidos.

TABLA 3

Absorción de colorantes catiónicos por fibras acrílicas

<i>Fibra</i>	<i>Valor relativo de Saturación</i>	<i>Fabricante</i>
Acrilán	4,1	Chemstrand, U.S.A.
Acrybel	1,2	Fabelta, Bélgica.
Courtelle	2,8	Courtaulds, Gran Bretaña.
Crylor	1,4	Soc. Crylor, Francia.
Dolan	1,5	Suddeutsche Zellwolle, Alemania.
Dralón	1,4	FBy, Alemania.
Dralón (nuevo)	2,1	FBy, Alemania.
Exlan L	1,15	Exlan Ind., Japón.
Leacryl 16	1,1	Acsa, Italia.
Orlón 42	2,1	Du Pont, U.S.A.
Orlón Sayelle	5	Du Pont, U.S.A.
Redón F	1,4	Phrix-Werke, Alemania.
Tacryl	3,3	Superfosfat, Suecia.
Vonnel	1,3	Shinko, Japón.

Los dos tipos extremos de grupo ácido que se hallan, son los basados en ácidos carboxílicos (débilmente ácidos) y ácido sulfúrico (fuertemente ácido). Para el tipo débilmente ácido, el número de sitios aniónicos (ionizados) disponibles a aceptar depende de las circunstancias, especialmente del pH del baño de colorante.



mientras que los grupos fuertemente ácidos permanecerán casi totalmente ionizados y, por tanto, disponibles para los colorantes a bajo pH.

Estos tipos extremos de comportamiento se ilustran en la figura 6, donde se comparan los agotamientos de un colorante catiónico, Rojo Astrazone GTL sobre Orlon 42 (grupos fuertemente ácidos) y Courtelle (grupos débilmente ácidos), a lo largo de una serie de valores de pH en el baño de tintura. El agotamiento depende mucho del pH en el caso del Courtelle, pero no sucede así con el Orlon 42. Este gráfico muestra igualmente que a la mayor concentración de colorante, los sitios en el Orlon 42 se han saturado de colorante (agotamiento del 76-80%), en tanto que a $\text{pH} > 5$, el Courtelle absorberá la totalidad del colorante presente.

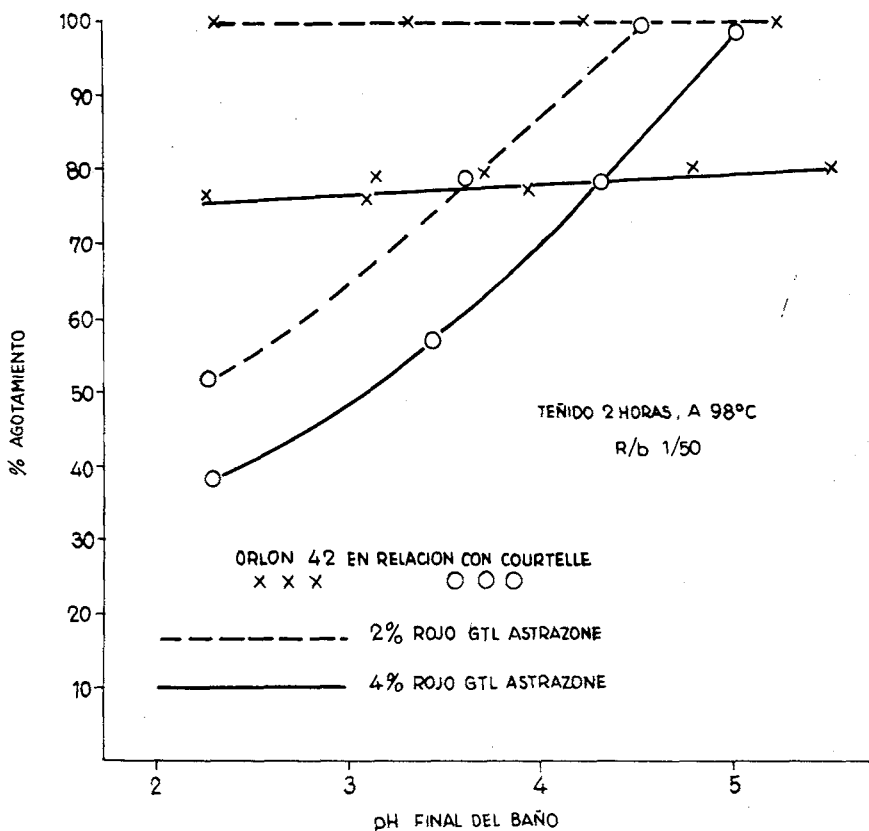
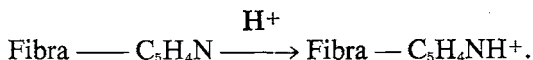


Fig. 6

La gran sustantividad que presentan los colorantes básicos hacia las fibras de este tipo, contrasta fuertemente con la sustantividad mucho menor de los colorantes dispersos. Se debe esto, casi por completo, a la interacción iónica entre el colorante y la fibra ya que los cromóforos en muchos colorantes básicos son semejantes a los de los colorantes dispersos. Una influencia similar se halló en el caso de fibras con co-monómeros básicos al teñirse con colorantes ácidos. Como en el caso anterior es posible incorporar o bien co-monómeros débilmente básicos, tales como vinilpiridina o sus derivados, o componentes más fuertemente básicos, de los cuales la etilenimina es un ejemplo. Las variaciones de la afinidad de carácter básico presenta las mismas características que las variaciones de la afinidad de carácter ácido. En este caso, el sitio que acepta el colorante debe hallarse en forma

catiónica y para las bases débiles tales como la vinilpiridina, se requieren unas condiciones del baño de colorante fuertemente ácidas:



Las primeras fibras Acrilan fueron de este tipo y sólo absorbían colorantes ácidos de baños de colorante de $\text{pH} < 4$; puesto que la mayoría de la sustantividad se debía a la interacción iónica, la influencia del pH en el agotamiento del baño de colorante era similar en todos los tipos de colorante ácido, en contraste con su comportamiento con la lana o el nylon. Los comonomeros más fuertemente básicos confieren una alta sustantividad a los colorantes ácidos procedentes de baños neutros, ya que bajo estas condiciones, la base se encuentra ya en su forma catiónica. Sin embargo, tales fibras no han sido —que sepa el autor— producidas comercialmente, quizá porque se vean sometidas a decoloración amarilla o marrón al calentarse o exponerse a la luz. Puede ello casi asegurarse, en lo que se refiere a la decoloración de fibras acrílicas, cuando se tratan con soluciones alcalinas calientes. Se han propuesto varios mecanismos al objeto de explicar este cambio de color característico; todos ellos admiten la formación de enlaces conjugados de doble unión dentro de la cadena del poliacrilonitrilo.

Por una serie de razones, la gran mayoría de fibras acrílicas producidas actualmente en el mundo, lo son para ser teñidas con colorantes básicos utilizándose principalmente las pocas fibras de tintura con colorantes ácidos, para efectos bicolores.

Esta situación ha sido posible gracias a los esfuerzos de los principales fabricantes de colorantes al crear gamas de nuevos colorantes básicos. El valor de los colorantes básicos con las fibras acrílicas fue primeramente percibido cuando se produjeron las primeras fibras con grupos terminales ácidos, si bien su desarrollo se vio retrasado por el escaso contenido del grupo terminal de estas fibras así como por las propiedades de solidez relativamente malas de los colorantes existentes, especialmente a la luz y en los procesos de vaporizado. La solidez a la luz de estos colorantes más antiguos, aunque generalmente mala, es sustancialmente mayor que en las fibras naturales, debido probablemente al fuerte enlace iónico y, como en los colorantes dispersos, a la acción protectora de la fibra, por su naturaleza impermeable.

Desde hace unos quince años, unos 100 nuevos colorantes han salido al mercado y de ellos, al menos 50, son químicamente diferentes. Las principales propiedades buscadas fueron:

a) Mejor solidez a la luz y a los tratamientos térmicos, tales como vaporizado, comparada con los anteriores colorantes.

b) Alto poder tintóreo/molécula, capaz de producir matices oscuros en las fibras con bajo contenido de grupos ácidos.

El desarrollo de mejores colorantes y fibras se ha mantenido paralelo; en especial, el mayor contenido de grupo ácido de las modernas fibras, permite que colorantes de menor poder tintóreo, independientemente de otras ventajas, puedan usarse sin acercarse a la saturación de la fibra. En la Tabla IV se ofrece una comparación de los antiguos y nuevos colorantes básicos, en función de sus propiedades. Resulta claro que se ha conseguido un gran avance. En el Apéndice A se dan algunos detalles de la constitución de estos nuevos colorantes. Se conocen dos grupos principales de nuevos colorantes básicos y ambos comprenden muchos colorantes con buenas propiedades tintóreas y excelente solidez a la luz en las fibras

TABLA 4

Comparación de antiguos y nuevos colorantes básicos

	Coeficiente ext. molar	Solidez Courtelle al vaporizado		
		a la luz	Efecto sobre tono	Manchado
Azul de metileno 2B (puro)	$6,9 \times 10^4$	3	4-5	5
Cristales Magenta	$8,2 \times 10^4$	3	4-5	5
Cristales Verde brillante	$8,3 \times 10^4$	4	4	3-4
Astrazone Azul FGL (puro)	$2,7 \times 10^4$	6	5	5
Maxilon Rojo BL (puro)	$5,8 \times 10^4$	6	5	5
Sevron Amarillo 3RL (puro)	$2,3 \times 10^4$	6-7	4-5	5
Basacryl Azul GL (puro)	$5,8 \times 10^4$	5-6	4	5

acrílicas. Las diferencias en el comportamiento entre los colorantes de ambos grupos son principalmente las que se refieren a la estabilidad química y al poder tintóreo. La mayoría de los colorantes del Tipo 1 (grupo básico externo) poseen una magnífica estabilidad química, tanto en la solución como en la fibra, sea cual fuere la fibra que se esté tintando. Los colorantes del Tipo 3 (grupo básico integral) tienen, en general, una estabilidad no tan buena en solución a niveles de pH más altos y resulta evidente la necesidad de un anión de un ácido fuerte para conseguir máxima estabilidad. Los colorantes azul y violeta de este grupo son, generalmente, los menos estables. Por tanto, muchos colorantes del Tipo 2 son más estables y presentan su máxima solidez a la luz y a los tratamientos térmicos, cuando se tiñen fibras fuertemente ácidas, tales como el Orlón 42. Por otro lado, los colorantes del Tipo 2 son tintóreamente más fuertes que los colorantes del Tipo 1 de tonalidad comparable y, por esta razón, son valiosos cuando se tiñen fibras acrílicas que posean un bajo contenido de sitios ácidos.

Cinética de la tintura

La cinética de tintura de las fibras acrílicas se determina inicialmente por las propiedades termoplásticas de éstas. En el estado «congelado» (es decir, por debajo del llamado rango de temperatura de transición del vidrio) no tiene lugar difusión alguna del colorante, de modo que todos los colorantes poseen excelente solidez al lavado y a otros procesos de desorción a estas temperaturas más bajas. Por encima de este rango de temperaturas, las velocidades de difusión del colorante dependen mucho de la temperatura y, en este sentido, tanto los colorantes dispersos como los básicos se ven afectados de manera similar. Esta característica en la tintura de fibras acrílicas es de una gran importancia técnica y presupone un control riguroso de la temperatura, generalmente de 80-100°C. En el caso de los colorantes dispersos, se atenúa por lo general, por los bajos agotamientos obtenidos al equilibrio, lo que facilita la igualación de la tintura, así como por las velocidades de difusión relativamente altas a ebullición, que permiten que haya una apreciable migración.

En el caso de los colorantes básicos se halló que la velocidad de tintura (de una amplia gama de colorantes) aumenta del 20-30 % por cada aumento de 1°C,

correspondiendo el valor más alto a la altísima energía de activación de tintura de 72 kcal/mole. (en comparación con los promedios de 14 kcal/mole. y 35 kcal/mole. para colorantes directos en rayón viscosa y colorantes dispersos en poliéster).

El recorrido de temperatura útil para la aplicación de los colorantes básicos es de 75-80°C, o incluso algo más (hasta un máximo de 110-130°C, según la fibra y tipo de material). En cualquier fibra, las velocidades de temperatura de los últimos colorantes básicos se hallan todas dentro de un recorrido relativamente estrecho; utilizando el criterio $t_{70\%}$ (0,5),* como medida de la velocidad de tintura, Bayer ha hallado que los valores de la serie completa de los colorantes Astrazon, aplicados a Dralon a 100°C se encuentran entre 7 y 33 minutos. Esto representa sólo una diferencia de temperatura de 4-5 veces entre la más rápida y más lenta de todos los colorantes de este tipo.

La afinidad de la mayoría de los colorantes básicos es muy alta, siendo raros los agotamientos de baño en equilibrio de menos del 95 %, a niveles por debajo de la saturación de fibra. La gran velocidad de absorción de estos colorantes se debe más a su alta afinidad que a su rápida difusión, en consecuencia, las velocidades de migración a ebullición son muy bajas (pero mucho mayores a 120°C). Al teñir en máquinas abiertas, por lo general, no es aconsejable confiar en la migración de los colorantes básicos para lograr la uniformidad de la tintura. Debe evitarse la irregularidad inicial controlando la velocidad de tintura a un nivel que dependa de las circunstancias locales y evitando incluso pequeñas diferencias de temperatura entre las distintas partes del material. El control de la velocidad de tintura, con colorantes básicos puede alcanzarse de tres maneras, que difieren entre sí según la fase que determine la velocidad:

1. Control de temperatura de difusión de los colorantes dentro de la fibra. Es ésta la base del control de temperatura de la velocidad de tintura.

2. Control de disponibilidad de sitio en la superficie de la fibra. Puede conseguirse utilizando agentes auxiliares catiónicos, que compiten con los colorantes por los sitios disponibles o, en el caso de fibras débilmente ácidas, mediante control de pH del baño, lo cual determina la proporción de sitios ionizados.

3. Control de disponibilidad de colorantes en la superficie de la fibra. Esto depende del uso de productos que compiten por el colorante disponible; es decir, agentes auxiliares aniónicos, que forman complejos de pares de iones con colorantes básicos. Es igualmente aplicable en mezclas de fibras acrílicas con lana, que absorbe los colorantes, en primer lugar, y a continuación los libera lentamente.

En el Apéndice B se ofrecen otros detalles sobre estos métodos de control. Con frecuencia se puede comprobar que combinaciones de dos, o incluso de los tres métodos de control, pueden aplicarse con éxito en la tintura técnica.

APENDICE A

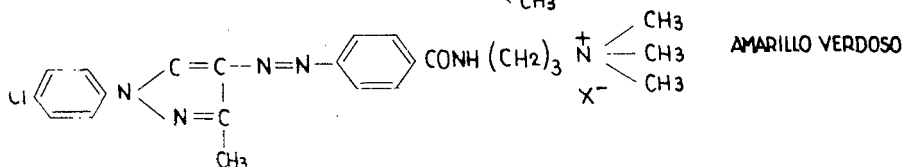
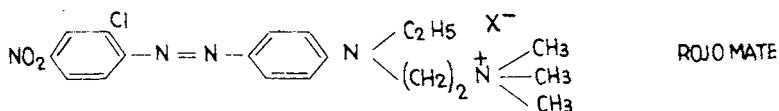
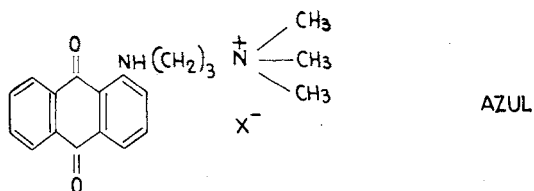
Los últimos colorantes básicos

Dos nuevos tipos de colorantes básicos han surgido, cuyas estructuras son:

Tipo 1

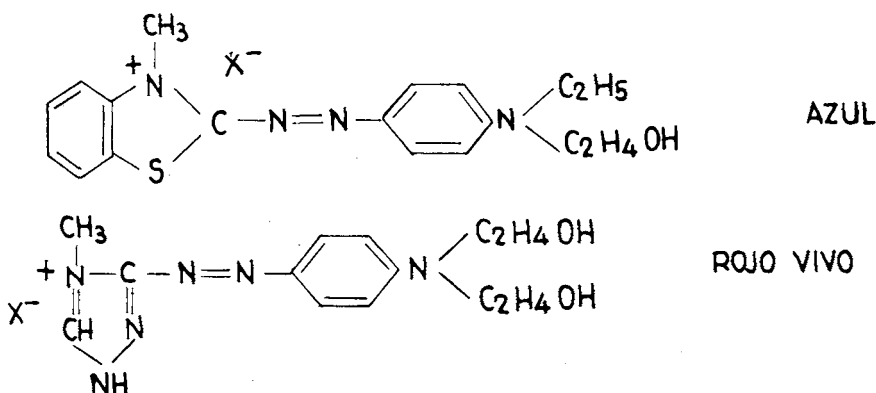
Colorantes con cromóforos azo- o antranquinoide, similares a los de colorantes dispersos, y que derivan su basicidad de grupos sustituyentes no asociados directamente con el sistema cromofórico; por ejemplo,

(*) Tiempo para un agotamiento del 70 %, a media concentración de saturación del colorante.



Tipo 2

Colorantes con cromóforos azo, azo-metin o similares donde un componente es una estructura anular heterocíclica conteniendo nitrógeno cuaternario; siendo la basicidad integral con el sistema cromofórico:



En todos estos casos X^- es el anión (haluro metosulfato, etc.) que forma la sal de la base.

En realidad, no se ha dado a conocer información alguna que relacione estas estructuras con los colorantes individuales, pero por lo que respecta al tono, solidez, propiedades químicas, etc.; la mayoría de los nuevos colorantes pueden encajarse en uno y otro grupo o, en algunos casos, a otros tipos estructurales. Parece existir igual número de colorantes en cada grupo.

APENDICE B

Control de velocidad en la tintura con colorantes básicos

La velocidad de tintura puede controlarse (1) mediante la temperatura, (2) mediante el empleo de ciertos productos auxiliares y (3) en el caso de fibras conteniendo sólo grupos débilmente ácidos, tal como el Courtelle, mediante el control de pH del baño.

Control de temperatura

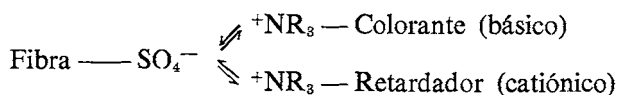
Varios fabricantes de colorantes anuncian ahora el uso del método de «temperatura constante» para controlar la velocidad de tintura. Este método requiere la selección de una temperatura adecuada, que depende de la fibra y colorantes que se utilicen así como de su concentración, a la que es alcanzada por el baño relativamente deprisa y que se mantiene a lo largo de todo el período de tintura. Un método similar se basa en el uso de un «recorrido crítico de temperatura» en el cual el baño sube de temperatura lentamente durante el período de tintura. En ambos casos, la temperatura seleccionada o recorrida es menor para las concentraciones bajas de colorantes, mostrándose en la Figura 7, ejemplos típicos de la aplicación de este método de recorrido crítico, basados en datos publicados por Sandoz.

En el caso de Courtelle, el «recorrido crítico» es casi independiente de la concentración del colorante, supuesto que se empleen las adecuadas condiciones de baño.

Productos auxiliares

Otros métodos especialmente aplicables a las fibras que contienen grupos fuertemente ácidos (por ejemplo Orlon 42, Dralon, Acrilan 16), consisten en controlar la velocidad de tintura mediante la acción retardante de productos auxiliares catiónicos o aniónicos seleccionados.

Los colorantes básicos son compatibles en solución con los productos auxiliares catiónicos y muchos de éstos compiten con los colorantes por los sitios de colorante disponibles en la fibra, reduciendo así la velocidad de absorción de los colorantes. La acción retardante obtenida depende de cada fibra en particular; del producto auxiliar utilizado y su concentración; y de los colorantes con los que compete. En cuanto al equilibrio puede indicarse lo siguiente:

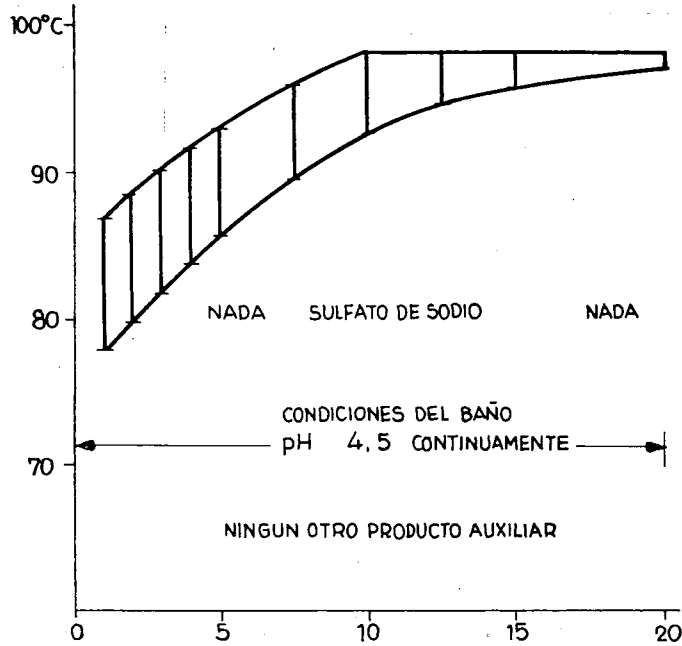


Idealmente el retardador debe absorberse en primer lugar y desorberse poco a poco, permitiendo ser sustituido por el colorante. Sin embargo, con frecuencia sucede que (1) el retardador queda retenido por la fibra, que bloquea los sitios y/o (2) el efecto retardante difiere con cada colorante, según las afinidades relativas del colorante y retardador, los cuales presentan dificultades en la combinación de tono. Además, se requieren frecuentemente concentraciones relativamente altas de agente catiónico, para controlar las bajas concentraciones de un colorante. Sin embargo, los auxiliares catiónicos han tomado una gran importancia en la aplicación de colorantes básicos y se han desarrollado exclusivamente a tal objeto muchos productos nuevos. Se asegura que las aminas de cadena larga (C_{12}) tienen un efecto particularmente útil. Debe resaltarse que ciertos productos catiónicos utilizados con Courtelle no se comportan como retardadores y pueden añadirse a los baños de colorantes básicos sin afectar el curso de la tintura. Tales productos son muy útiles, ya que pueden utilizarse en el baño para producir un acabado suave sobre la fibra durante el proceso de tintura.

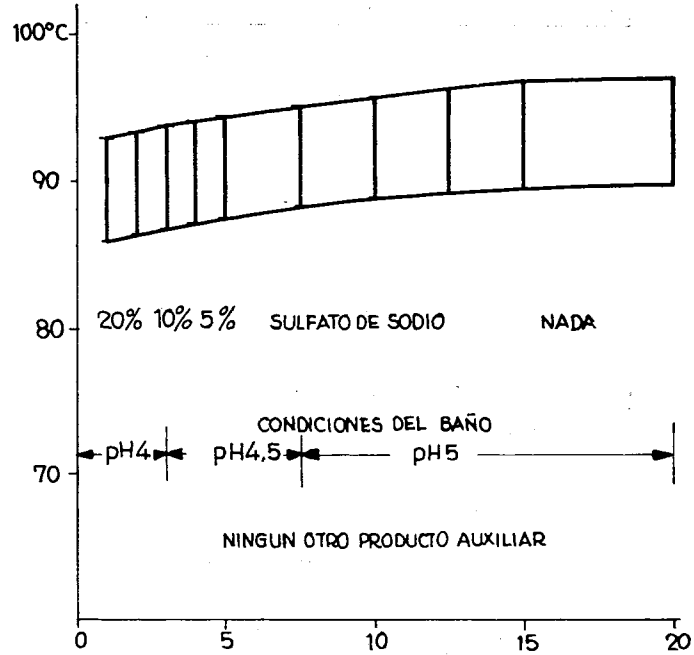
Los cationes metálicos derivados de sales inorgánicas simples resultan menos eficaces que los cationes orgánicos en reducir la absorción de colorantes básicos, quizá porque se desplacen con demasiada facilidad, pero son de provecho en al-

RECORRIDO DE TEMPERATURA CRITICA
COLORANTES SANDOCRYLS

ACRILAN 16



COURTELLE



CODIGO DE CONCENTRACION DEL COLORANTE *

* CALCULADO A PARTIR DE DATOS SOBRE COLORANTES ESPECIFICOS PROPORCIONADOS POR SANDOZ

CODIGO 1	=	0,07 - 0,15 %	(AMARILLOS - ROJOS)	0,2 - 0,3 %	(VIOLETAS- AZULES)
CODIGO 5	=	0,55 - 1,0 %	(AMARILLOS - ROJOS)	1,3 - 2,1 %	(VIOLETAS- AZULES)
CODIGO 20	=	2,2 - 3,7 %	(AMARILLOS - ROJOS)	5,0 - 8,5 %	(VIOLETAS - AZULES)

Fig. 7

COURTELLE - VELOCIDAD DE TINTURA

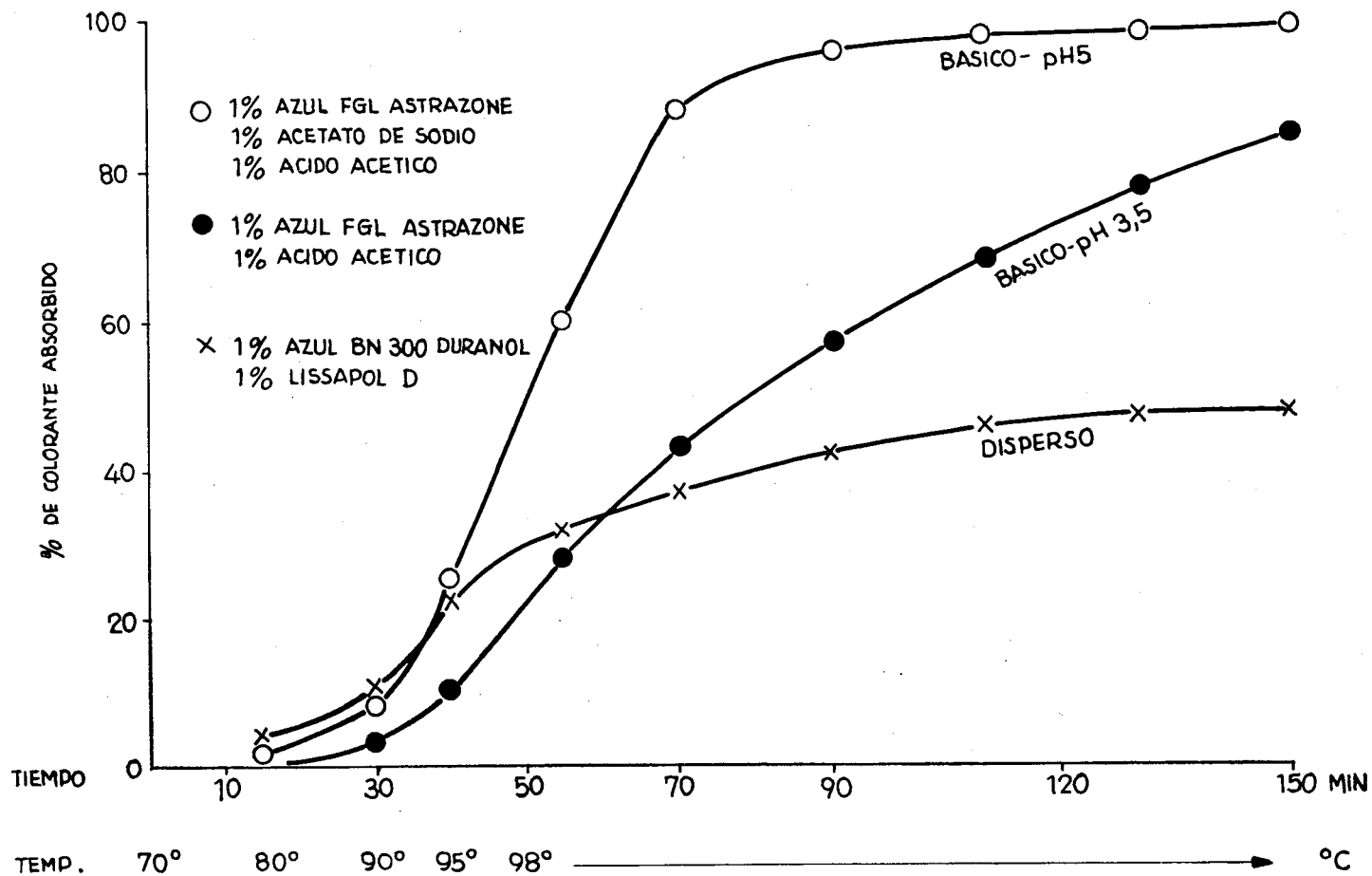
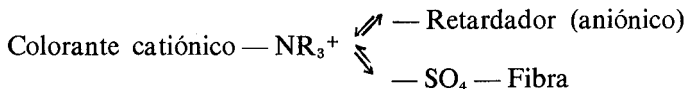


Fig. 8

gunas ocasiones porque su uso a alta concentración resulta económico y no exhiben efecto de bloqueo alguno. Son eficaces para aminorar la velocidad de tintura, especialmente en el caso de los colorantes básicos de menor afinidad y, sobre todo a temperaturas superiores a 100°C promoverán la migración de los colorantes. Su efecto puede parcialmente deberse a la reducción del potencial superficial negativo de la fibra. A tales fines, se requiere la adición de sulfato de sodio al 10 — 20 %.



Idealmente, el complejo colorante básico/retardante aniónico debería ser soluble en el baño y debería liberar colorante gradualmente durante el período de tintura hasta que todo el colorante se transfiera uniformemente a la fibra. Esto último se consigue raramente, siendo el colorante compartido entre la fibra y producto auxiliar, probablemente en una proporción determinada por la estabilidad relativa de los enlaces colorantes /fibra y colorante / producto auxiliar. El método tiene algunas ventajas; tales como:

a. — cuando el producto auxiliar no actúa recíproca ni directamente con fibra:

- 1) no hay posibilidad de acción irregular (como pasa con los productos catiónicos) y
- 2) no causa bloqueo de sitios para colorantes.

b. — puesto que cambia la fase que determina la velocidad, puede mejorarse la compatibilidad de algunos colorantes.

Se han desarrollado diversos productos auxiliares especialmente pensando en esta técnica y se ha comprobado que ciertos productos polisulfonados son muy aconsejables.

Control del pH en el baño

Este método de control de velocidad de tintura es especialmente aconsejable para el Courtelle, ya que la fibra contiene sólo grupos débilmente ácidos, existiendo en la fibra ambas formas (de sales) ionizadas y no ionizadas (ácidos). La proporción de cada tipo de grupo presente puede determinarse por el pH del baño. Los sitios eficaces de colorante son los grupos ionizados y, por ello, mediante la regulación del pH del baño pueden regularse el número de estos grupos y la absorción de colorante. De este modo, es posible un control simple de la velocidad de tintura, como puede verse en la Figura 8, que no requiere el uso de costosos reactivos externos. Igualmente resulta posible un control adicional mediante la temperatura y productos auxiliares catiónicos y aniónicos.