

Colorantes Reactivos para Lana

Estudio de los Colorantes Lanazol*

por **Ascensión Riva**, Ingeniero Textil

1. Colorantes reactivos para lana

Es poco conocido el hecho de que los primeros colorantes reactivos fueron empleados para teñir la lana y no el algodón, como se cree generalmente.

El tipo de enlace homopolar fue empleado por primera vez a principio de los años cincuenta, en la síntesis de colorantes para la industria. Sin embargo, aún transcurrió cierto tiempo hasta que se pudo aclarar el origen de la elevada solidez de tales colorantes, al comprobarse la existencia de un enlace químico covalente responsable de la misma.

Los primeros representantes de esta serie fueron los colorantes Remalan, de la Farbwerke Hoechst en 1953, y el grupo de los colorantes Cibalán «brillantes» de Ciba, lanzados en 1954. (Se subraya «brillantes» porque los colorantes Cibalán son de complejo metálico 1/2 y su fijación se basa en otro mecanismo.)

En 1956 la ICI logró un gran impacto en la tintura del algodón con sus colorantes Proción, con diclorotriacina como grupo reactivo, y lo mismo CIBA un año después con el lanzamiento de sus colorantes Cibacrón, del tipo monoclorotriacínicos. Más tarde siguieron otras series de colorantes con distintos grupos reactivos procedentes de diversos fabricantes.

Al principio se recomendaron sólo para algodón. Se sabía que también se fijaban sólidamente en la lana, pero las tinturas resultaban muy «picadas» y sólo podían emplearse, en el caso más favorable, para la consecución de efectos doble tono (1).

La fijación de los colorantes en la fibra de lana se realiza según un mecanismo fundamentalmente distinto al de la tintura de fibras celulósicas (2).

En la tintura de la lana entran en función sobre todo, las siguientes fuerzas determinativas de la fijación:

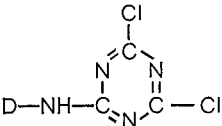
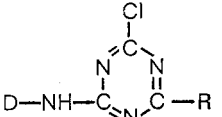
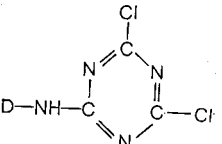
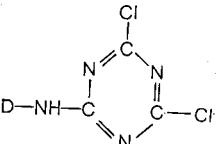
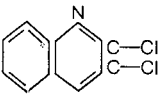
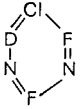
- 1.º Fuerzas de atracción eléctrica entre los aniones del colorante y los grupos terminales básicos de diversos aminoácidos de la queratina, que adquieren carácter catiónico mediante la adición de ácido. Según Zollinger (3) la función de este mecanismo heteropolar de formación de sales consiste en una primera distribución del colorante sobre la fibra, sin fijación definitiva del mismo.
- 2.º Fuerzas superficiales del tipo de puentes de hidrógeno y de las fuerzas de Van der Waals.
- 3.º Formación de un complejo metálico, preferentemente con el cromo, entre el metal, el colorante y la queratina.
- 4.º Enlaces químicos homopolares o covalentes muy estables, resultantes del desdoblamiento de átomos de halógeno móviles o de la reacción de los dobles enlaces terminales de la molécula del colorante.

* Trabajo bibliográfico correspondiente a la Tesis Doctoral: "Características tintóreas de la fibra de lana recubierta con película de poliamida".

Las fuerzas de atracción eléctrica y las superficiales se manifiestan simultáneamente en toda tintura de lana, incluso para los tipos de fijación mencionados en 3 y 4.

La tabla 1 muestra los grupos reactivos de algunos tipos de colorantes existentes hoy en el mercado (4) (5).

TABLA I

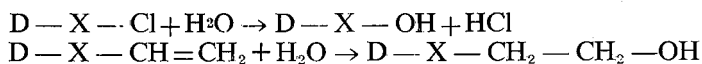
Nombre de los colorantes	Compañía	Fórmula	Grupo reactivo	Año
Remalán	Hoechst	$D-SO_2-CH_2-CH_2-O-SO_3 H$	Vinil Sulfona	1953
Cibalán brillantes	CIBA	$D-NH-CO-CH_2-Cl$	Monoclorotriacínicos	1954
Proción M	ICI		Diclorotriacínicos	1956
Proción H	ICI		Monoclorotriacínicos	1957
Cibacrón	CIBA	$D-NH-CO-CH_2-Cl$	Monoclorotriacínicos	1957
Drimarén	Sandoz		Diclorotriacínicos	1960
Reactone	Geigy		Diclorotriacínicos	1960
Levafix	Bayer	$D-SO_2-NH-CH_2-CH_2-O-SO_3 H$	β -sustituidos sulfonamida	1960
Levafix E	Bayer	$D-NH-CO-$ 	Dicloroquinoxalina	1961
Primazín	BASF	$D-NH-CO-CH_2-CH_2-O-SO_3 H$	Acilamida	1961
Drimalán Reactofix Verofix	Sandoz Geigy Bayer		Halógeno reactivo	1962
Remazolán	Hoechst	$D-SO_2-CH=CH_2$		1962

Lanasyn brillantes	Sandoz	$D-\dot{C}H_2-NH-CO-C \equiv CH_2$		1962
Procilán	ICI	$D-NH-CO-CH=CH_2$	Premetalizado acrilamido	1964
Lanasol	CIBA	$D-NH-CO-\underset{\text{Br}}{\underset{ }{C}}=CH_2$	Acrilamido	1966
Levafix P.	Bayer	$D-NH-C \begin{array}{c} \diagup N \\ \diagdown N \\ \diagup C \\ \diagdown N \end{array} =N-C-SO_2-CH_3$		1967
Lanafix	Sumitono	$D-CH_2-NH-CO-CH_2-\underset{\text{HO}_3S-O-CH_2-CH_2-SO_2}{\underset{ }{CH_2}}$		1967

2. Ventajas y desventajas de los colorantes reactivos

Las ventajas de un colorante reactivo son evidentes si consideramos que un enlace covalente entre fibra y colorante es extremadamente resistente a los tratamientos en húmedo. Esta ventaja de la mejora de las propiedades en húmedo debe ser, sin embargo, comparada con otros factores tales como un mayor coste de los colorantes reactivos sobre los colorantes convencionales, un necesario control estricto de las variables del baño de tincura tales como pH y temperatura, y la dificultad en conseguir los niveles de tono debido a la rápida velocidad de reacción. Pero el más serio problema que pueden presentar estos colorantes es la hidrólisis en el baño; esto desactiva el grupo reactivo y convierte el colorante en un colorante del tipo convencional de baja solidez al lavado. La efectividad de un colorante reactivo viene determinada por la facilidad con que puede ser suprimida la hidrólisis en favor de la reacción con la fibra.

Los productos de hidrólisis de un colorante reactivo pueden expresarse por las siguientes ecuaciones:



Los colorantes clorotriacínicos son aniónicos y su absorción por la fibra depende del pH, de manera similar a los colorantes ácidos, y así la absorción aumentará al decrecer el pH. Sin embargo, tales colorantes clorotriacínicos sufren hidrólisis ácida a velocidades que aumentan al disminuir el pH (6). Además, la reacción del colorante en la fibra de lana puede depender también del pH. El trabajo de Hadfield y Lemin (7) muestra claramente cómo la interacción de estos tres efectos produce un máximo de fijación del colorante para pH comprendidos entre 4-5.

Aún en el caso de máxima fijación, sólo alrededor de un 70 % del colorante absorbido es fijado a la fibra, y la presencia de este 30 % de colorante en forma hidrolizada limita la solidez en húmedo de los colorantes clorotriacínicos para lana. Esta solidez es, desde luego, mucho más alta todavía que la que se podría obtener con la misma clase de colorantes que se hidrolizaran completamente antes de su aplicación, por lo que serían entonces absorbidos completamente como colorantes ácidos.

Sería razonable suponer que podrían conseguirse más altos solideces en húmedo con los colorantes clorotriacínicos sobre lana, si la proporción de colorante hidrolizado en la fibra fuera menor. Ya que estos colorantes son aniónicos, se supone que la absorción de colorante hidrolizado podría reducirse tiñendo bajo condiciones alcalinas; el uso de baños de tintura alcalinos, cerca de la ebullición, está restringido por el excesivo daño que este tratamiento puede causar a la lana, pero podría considerarse la posibilidad de teñir la lana en medio alcalino y a baja temperatura; sin embargo, en baños de tintura acuosos se puede conseguir muy poca subida de colorantes solubles a baja temperatura, excepto en los lugares donde la estructura escamosa de la lana haya sido dañada. Consecuentemente, sobre lana no tratada el uso de bajas temperaturas en la tintura da muy poca intensidad de color y tinturas excesivamente picadas.

Los colorantes Acrilamido no presentan los mismos inconvenientes que los clorotriacínicos ya que se ha demostrado que el grupo acrilamido no es desactivado por hidrólisis en las condiciones del baño de tintura. La resistencia a la hidrólisis de los grupos acrilamido está confirmada por los altos grados de fijación obtenidos en colorantes que contienen este grupo reactivo (8).

El grupo acrilamido parece reaccionar preferentemente con el grupo E-amino de los residuos de lisina de la lana bajo las condiciones prácticas de tintura: pH=6 y temperatura de 100°C (9).

3. Nuevos colorantes reactivos

Entre los más recientes colorantes reactivos para lana aparecidos en el mercado están los siguientes:

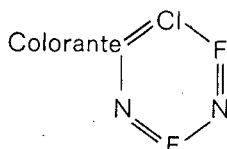
Colorantes Procilán (ICI).

- » Verofix (Bayer), Drimalán (Sandoz), Reactofix (Geigy).
- » Lanasol (CIBA).

Los colorantes Procilán (10) (11) son estructuralmente parecidos a los colorantes de complejo metálico 1 : 2 y además tienen grupos reactivos que se combinan químicamente con la fibra de lana y consecuentemente confieren buenas solideces en húmedo, particularmente a los tratamientos enérgicos, que son superiores a los de los colorantes premetalizados no reactivos y que son igualados sólo por ciertos colorantes al cromo.

El grupo reactivo contenido en los colorantes Procilán no se hidroliza por ser el grupo acrilamido. El agotamiento que alcanzan estos colorantes es parecido al que presentan los colorantes clorotriacínicos, sin embargo, la fijación es completamente diferente. Mientras en los clorotriacínicos la fijación no se aumenta aunque el colorante permanezca sobre la fibra, ya que si está hidrolizado sólo puede ser absorbido como un colorante no reactivo, en los colorantes acrilamido, por el contrario, la fijación aumenta con el tiempo.

Los colorantes Verofix de Bayer (12), Drimalán (Sandoz) y Reactofix (Geigy) son colorantes reactivos para lana, cuyo componente fundamental es la 2,4-difluor-5-cloro-pirimidina (13).



Estos colorantes son particularmente apropiados para la tintura de lana en rama y peinados. Obtienen elevados grados de fijación, lo que confiere a las tinturas buena solidez. La tintura con estos colorantes se efectúa en presencia de un agente igualador especial con afinidad por la fibra y el colorante. La adición del agente igualador al baño de tintura actúa sobre la velocidad de difusión y también sobre la velocidad de fijación. Estos colorantes se emplean también en tintura de fibras de poliamida para intensidades de color claras o medias.

Los colorantes Lanazol son colorantes reactivos cuyo grupo reactivo, el α -bromo-acrililo, es extremadamente reactivo por lo que la reacción con la lana se produce casi cuantitativamente. Estos colorantes presentan elevados grados de fijación tanto en lana no tratada como en lana tratada inencogible.

La importancia práctica de este alto grado de fijación está en las altas solidezces en húmedo que confiere, incluso en tonos fuertes, y consecuentemente ello garantiza la extremadamente buena reproducibilidad de muestra.

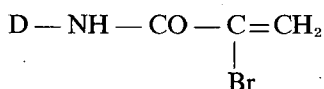
Están en estudio otros posibles nuevos colorantes reactivos para lana; son los derivados α -bromoantraquinónicos y ácidos quinizarín-2-sulfónicos. Se ha encontrado que tales colorantes reaccionan con el grupo tiol de la cisteína de la lana (14). El grado de reacción de estos colorantes con la fibra es alto, sin embargo, la mayoría de ellos no presentan buenas solidezces a la luz. También han sido propuestos como colorantes reactivos para lana los O-bromo-o-hidroxiozoderivados, ya que el átomo de bromo reacciona con la lana en presencia de sulfato de cobra. Aunque los porcentajes de colorante fijado a la lana son aceptables para algunos de estos colorantes, sin embargo, las solidezces a la luz son también bajas.

4. Colorantes Lanazol. Su reacción con la lana

Como ya hemos visto, los colorantes Lanazol están entre los que presentan mayores porcentajes de fijación con la lana. Además, se puede obtener con ellos tonos luminosos y llenos, dotados de gran solidez. En general, solidezces a las pruebas en húmedo de tinturas de lana son fuertemente disminuidas por los tratamientos ininfeltrables; sin embargo, los colorantes Lanazol son muy poco sensibles a estos tratamientos, lo que permite obtener artículos de lana multicolores y capaces de ser lavados a máquina doméstica.

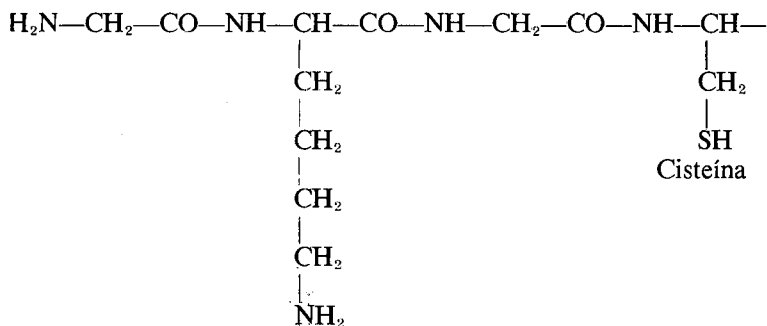
Estos colorantes son los elegidos para nuestra investigación acerca de la tintura de lana no tratada y tratada inencogible según el procedimiento Hercosett 57, y por ello vamos a detenernos en una descripción más detallada de estos colorantes y de su reacción con la fibra de lana.

Un colorante Lanazol podemos expresarlo de la forma siguiente:

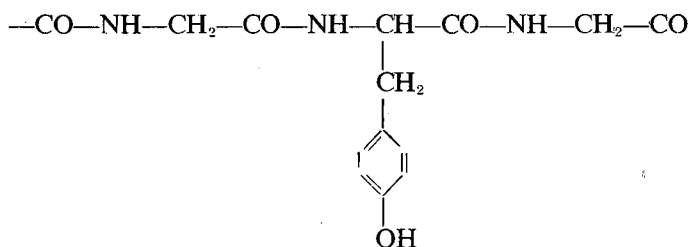


El grupo reactivo no se hidroliza durante la tintura de la lana ya que la reacción con la queratina tiene lugar en condiciones ácidas casi neutras.

Los grupos de la queratina de la lana capaces de reaccionar con los grupos reactivos de estos colorantes, pueden ser los siguientes:



Lisina o alternativamente:
Arginina, Histidina, Triptófano



Tiroxina
o alternativamente:
Serina, Treonina.

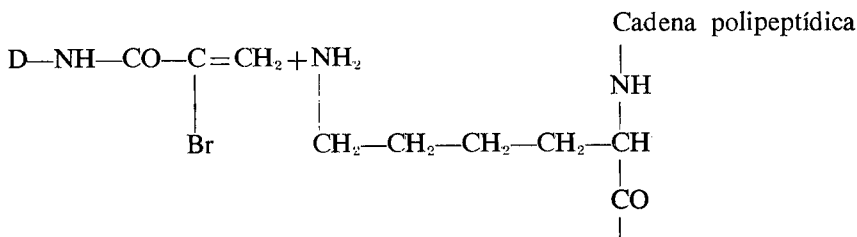
Son:

- Los grupos amino primarios de la Lisina, Arginina, Histidina y quizás Triptófano, además grupos finales amino de las cadenas polipeptídicas.
- Los grupos tiol de la cisteína.
- Los grupos hidróxilo, particularmente de la tiroxina (aromática), así como la de la serina y treonina (alifáticos).

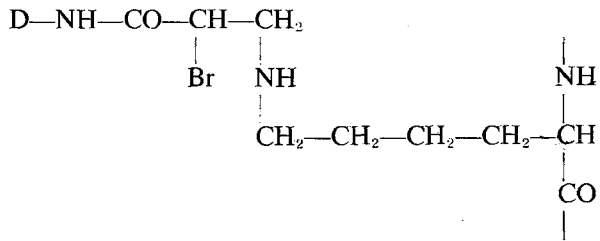
Varios laboratorios han estado estudiando los lugares de reacción de la queratina, probablemente, dependiendo de las condiciones y del tipo de grupo reactivo, la reacción puede tener lugar preferentemente en ciertos grupos polares de la queratina.

Para el caso específico del grupo reactivo de los colorantes Lanazol, A. Bühler ha postulado una reacción en varias fases. Esta reacción es todavía hipotética y se muestra en la tabla 2.

TABLA II

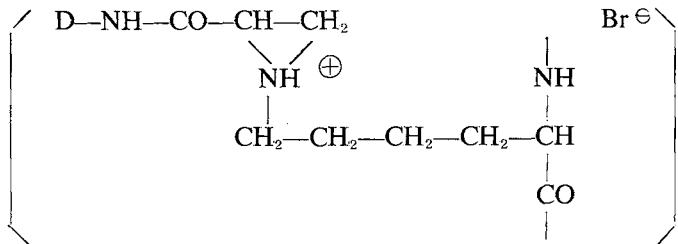


Adición al doble enlace:

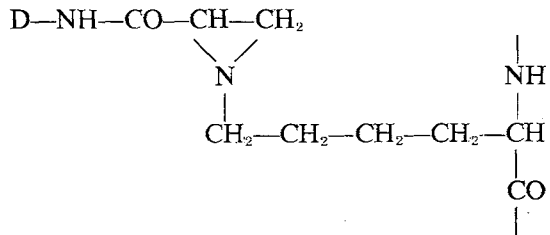


Ionización en medio ácido

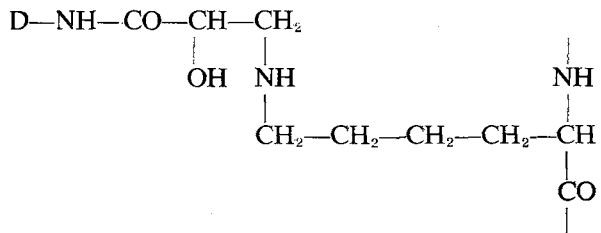
Se cierra el anillo
por sustitución nucleofílica



Formación del anillo
de Aziridina



Posiblemente



En la primera fase el doble enlace del grupo α -bromo-acrililo produce una adición con un grupo amino primario de la queratina, de forma conocida.

Se ha encontrado que sólo pequeñas cantidades de bromo son detectables en baño de lavado de tinturas con colorantes Lanazol, por lo tanto a la primera adición al doble enlace debe seguir una reacción más fuerte en la que se libera bromo.

Se ha postulado la formación, por sustitución nucleofílica, de un compuesto cíclico de tres miembros, la aziridina.

En el curso de esta reacción parece que se libera BrH por ionización e hidrólisis.

En el compuesto cíclico de tres miembros, lógicamente deben existir grandes fuerzas internas, por lo tanto parece probable una más fuerte redistribución interna con el anillo abierto para formar un grupo estable.

5. Tintura con colorantes Lanazol

La mayoría de colorantes reactivos requieren agentes de igualación especiales.

Para los colorantes Lanazol el agente de igualación especial, el Albehal B, tiene carácter anfotérico, es decir que forma compuestos de adición con los colorantes aniónicos o sea, que posee afinidad por los colorantes y al mismo tiempo se fija, en parte, a la queratina, es decir que también tiene afinidad por la fibra.

Sin Albehal B, los colorantes Lanazol dan tinturas picadas debido a su tendencia a fijarse preferencialmente en las secciones degradadas de la fibra de lana o en las puntas de las fibras. El resultado se llama dicroísmo positivo.

Con la adición de cantidades crecientes de Albehal B hasta 1%, va mejorando la subida de colorante sobre la fibra y también la igualación, consiguiéndose tinturas perfectas, pero si se continúa aumentando la dosis de Albehal B, la cantidad de colorante retenida en el baño será cada vez mayor y la tintura no alcanzará la debida intensidad.

Sin Albehal B, el colorante sube muy lentamente sobre la lana y da, por lo tanto, tinturas con buena igualación en superficie, pero el baño queda insuficientemente agotado; la tintura resulta desigualada en cuanto a la fibra, y por consiguiente, inaprovechable. La adición de 1% de Albehal B acelera considerablemente la subida del colorante, la cual tiene lugar, sin embargo, con gran uniformidad, tanto en lo que respecta a la superficie como a la fibra. Los aumentos de cantidades de Albehal B hasta 3 ó 6% han demostrado que el exceso de éste provoca un desplazamiento del equilibrio a favor del colorante en el baño. Este comportamiento puede ser aprovechado añadiendo al final del proceso de tintura un exceso de Albehal B, a fin de eliminar de la lana todo el colorante no fijado; claro está que esta adición ya no influye en el colorante fijado homopolarmemente.

En la tintura con colorantes Lanazol la absorción y reacción vienen controladas por la presencia, además del Albehal B, de productos auxiliares, por el pH del baño de tintura, por la temperatura y la duración del tratamiento.

Si el pH del baño de tintura es bajo, la absorción es elevada; pero un gran agotamiento no supone forzosamente una buena fijación, ya que la reacción entre fibra y colorante es más lenta; el grado de fijación depende del tiempo de tintura y de la temperatura.

A 60°C a pesar de que el grado de absorción puede ser elevado, la fijación es muy baja. A 80°C la fijación es mucho mejor pero aún sería necesario un tiempo de tintura mucho más largo si comparamos con el máximo de fijación obtenido a ebullición. El procedimiento de tintura a 70-80°C tiene grandes ventajas para tonos pastel porque a esta temperatura la lana no amarillea y se

consiguen matices brillantes; además la solidez a la luz es generalmente mejor ya que la lana no habrá sido atacada.

Con colorantes Lanasol puede teñirse también a temperaturas superiores a los 100°C para acortar el tiempo de tintura pero es aconsejable no sobrepasar los 105°C.

El sistema colorante Lanasol/Albegal B dado su grado de fijación elevado, que confiere gran solidez al lavado, la buena reproducibilidad de las tinturas y la posibilidad de obtener matices brillantes o mates a cualquier intensidad de color, es especialmente indicado para la títura de la lana tratada con un acabado inencogible que le permita ser lavada a máquina. La afinidad que presenta la lana tratada inencogible hacia los colorantes es muy elevada, por eso debe adaptarse un procedimiento de tintura en el cual la temperatura inicial y el período de subida de temperatura sean los apropiados.

Un nuevo sistema de tintura con colorantes Lanasol especialmente indicado para teñir lana inencogible en pieza, es el llamado de «stock en frío». En este procedimiento, como su nombre indica, la temperatura es la ambiente, pero el tiempo es largo dependiendo de la intensidad deseada (16).

En resumen, en la tintura con colorantes Lanasol, se pueden conjugar todos los factores: concentración de Albegal B, pH, temperatura y tiempo de tintura, y obtener tinturas igualadas y con buenos grados de fijación.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Efectos mezcla sobre lana mediante procedimientos de teñido en un sólo baño. CIBA-Rundschan n.º 152 (1960).
- (2) Colorantes reactivos para lana de elevada solidez. A. Bühler; R. Casty, CIBA.
- (3) Zollinger. Textil Praxis, **17**, 165 (1962).
- (4) Reactives Dyes on Wool. W. Mosiman. CIBA. Textile Chemist and Colorist. June, **18**, vol. 1, n.º 13 (1969).
- (5) Reactive Dyes. I. W. Stapleton. Textile Journal of Australia. March 1968.
- (6) Horrobin, J. Chem. Soc., 4130 (1963).
- (7) Hadfield and Lemin, J. Textile Inst., **51**, t. 1351 (1960).
- (8) Chemical Reactions between Dyes and Wool. Derbyshire and Tristom; J.S.D.C. December 1965.
- (9) Baumgaste, Melliand Textilber. **43**, 1297 (1962).
- (10) Procilan Dyes; Reactive Premetallized Dyes for Wool Graham. ICI.
- (11) Procilans. New Premetallized Reactive Dyes for Wool Derbyshire and Graham ICI. The International Dyer & Textile printer, January **3**, 1964.
- (12) Colorantes Verofix. Bayer, te 1200 s-p-i.
- (13) Zur Kinetik des Färbens van wolle mit Verofix-Farbstoffen. Mildebrand und Meier.
- (14) Reactive Dyes for Wool. Part I. Seshadri and Mani; Textile Research Journal, December 1970.
- (15) Reactive Dyes for Wool. Part II. Seshadri and Mani, December 1970.
- (16) La teinture des filés «Superwash». W. Mosimann.