

Colorantes Procilan - Una nueva gama de colorantes premetalizados reactivos para lana*

Por J. F. GRAHAM
Técnico de la División de Colorantes
de Imperial Chemical Industries Ltd.
Manchester

Introducción:

Los colorantes Procilan están relacionados estructuralmente con los colorantes de complejo metálico 1 : 2, empleados ya ampliamente en la industria de la lana, y poseen la muy elevada solidez asociada con esta clase de colorantes. Además, estos colorantes, contienen grupos reactivos que se combinan químicamente con la fibra de lana y en consecuencia poseen solidez a los tratamientos húmedos, particularmente a los tratamientos enérgicos, que son superiores a aquellos colorantes premetalizados no-reactivos y que son igualados únicamente por ciertos colorantes al cromo.

Otros tipos de colorantes reactivos, se emplean también para la tintura de la lana, aunque limitadamente. Por ejemplo, los colorantes Procion (clorotriacina), se usan sobre lana, corrientemente para satisfacer las necesidades de matiz y solidez particulares. Estos colorantes, fueron concebidos en un principio para la tintura de la celulosa y no son completamente satisfactorios como colorantes para lana.

Por ejemplo, es bien conocido que los colorantes de clorotriacina, sufren hidrólisis considerable al hervir en baños ácidos, necesarios para aplicación satisfactoria a la lana. (Ref. (1). El grupo reactivo empleado en los colorantes Procilan —el grupo acrilamido— no se hidroliza en esta forma. La consecuencia de esta importante diferencia, se refleja en la figura 1, donde se comparan los colorantes típicos clorotriacina y los acrilamido metalizados. Debe notarse, que aunque el agotamiento de los dos tipos, no difiere en alto grado, la fijación lograda, es completamente distinta para los dos colorantes. En el caso del colorante de clorotriacina, la fijación es rápida y alcanza rápidamente un máximo de aproximadamente 50%. No puede obtenerse fijación posterior, debido a que el colorante remanente ha sido hidrolizado y absorbido como un colorante no-reactivo. Con el colorante acrilamido, la fijación aumenta constantemente con el tiempo.

Debido a esta diferencia en comportamiento, las propiedades de solidez a los tratamientos húmedos, de los dos colorantes, difieren considerablemente. Por ejemplo, si se compara la solidez al batanado alcalino, el colorante de clorotriacina hidrolizado y no fijado, dá lugar a un manchado notable en este ensayo, mientras que dicho manchado no se observa con el colorante reactivo metalizado. Como se indica arriba, esto es debido, a que una proporción mayor de colorante reactivo

* Conferencia pronunciada en la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de Tarrasa el día 29 de Septiembre de 1966.

metalizado, ha reaccionado con la fibra e igualmente porque la proporción relativamente pequeña del colorante no fijado, posee solidez más elevada que el colorante de clorotriacina no fijado, por virtud de su tamaño molecular mayor. Es bien conocido que ocurre cierta hidrólisis de los colorantes Proción de clorotriacina, en la tintura de fibras celulósicas, pero el colorante hidrolizado puede eliminarse rápidamente, y de este modo, la solidez de la tintura queda inafectada. Un proceso similar no es tan efectivo sobre lana, puesto que el colorante hidrolizado, posee las propiedades de un colorante ácido de buena igualación.

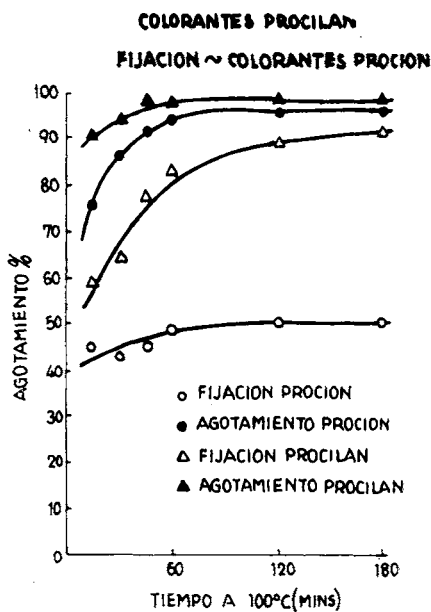


Fig 1

Medición de la Fijación

Con el fin de determinar las mejores condiciones para la aplicación, es ciertamente necesario llevar a cabo un ensayo con medición conveniente del grado de fijación. Se ha observado que la fijación se aprecia mejor, mediante el desmontado del colorante no fijado, de la lana (teñida bajo condiciones sujetas a investigación) con una solución a la ebullición de 50 % de Urea y 1 % de Dispersol VL. Las medidas ópticas de densidad, se efectúan después sobre el extracto. Este método proporciona resultados reproducibles que están acordes con los resultados obtenidos hirviendo una solución de piridina al 25 %. En este tipo de ensayo, mientras los colorantes reactivos sufren tan sólo una ligera pérdida en intensidad, los colorantes no reactivos (tanto los de complejo metálico 1 : 2 ó los ácidos al batán), quedan eliminados por completo, por la solución de desmontado.

Variantes del baño de tintura que afectan la fijación

La fijación de los colorantes Procilan sobre lana, está influenciada por 3 factores, principalmente, por el pH del baño de tintura, por el tiempo y por la temperatura, como sigue:

(1) *pH del baño de tintura:* El agotamiento y la fijación de un colorante Procilan típico, se refleja en la figura 2. Puede observarse que el agotamiento del baño de tintura, es elevado y razonablemente constante a un pH entre 4 y 6, ocurriendo un ligero descenso del agotamiento entre un pH 6 y 7. La fijación depende bastante más del pH y se eleva, cuando se incrementa el pH. Para la mayoría de aplicaciones, sin embargo, se logra una fijación adecuada a un pH 6. Si se desea, la tintura puede efectuarse a valores de pH más bajos, manteniéndose todavía un grado de fijación razonable.

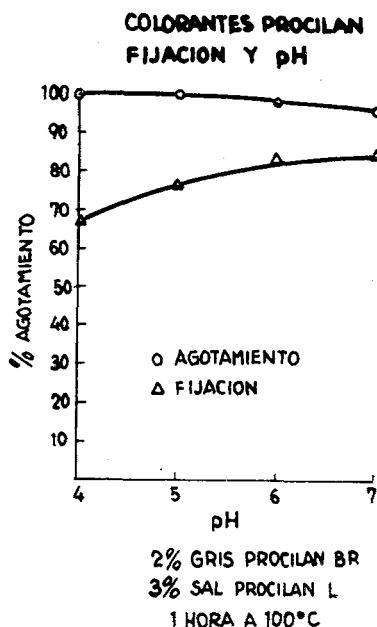


fig. 2

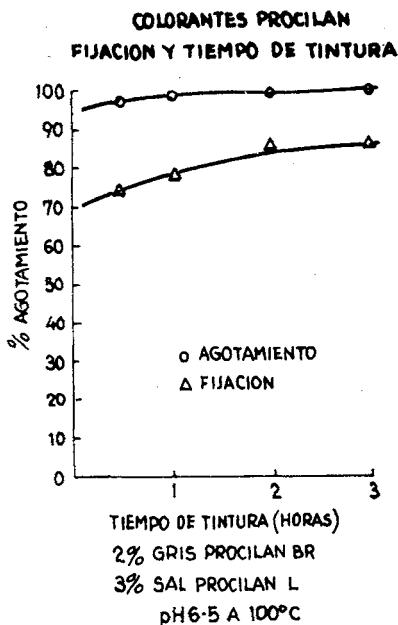


fig. 3

(2) *Tiempo de tintura:* El incremento de la fijación con el tiempo de ebullición, se refleja en la figura 3. El agotamiento, alcanza un elevado y constante nivel regularmente rápido, mientras que una proporción creciente de colorante adsorbido, queda fijada a medida que el tiempo transcurre, y en la ausencia de hidrólisis, la fijación es limitada solamente por el tiempo de teñido. Debe señalarse que esta fijación continuada no ejerce ningún efecto sobre el matiz o la intensidad de la tintura; solamente quedan afectadas ciertas propiedades de solidez. Por ejemplo, una serie de ensayos de solidez al potting demostrarán que la misma aumenta con el tiempo de ebullición. Debe tenerse en cuenta, que si por razones prácticas se acorta el tiempo de ebullición, se consigue un grado de fijación razonable, que todavía causa un aumento de solidez sobre los colorantes no reactivos de estructura análoga.

(3) *Temperatura de Tintura:* La reacción del colorante con la fibra, depende igualmente de la temperatura y puede lograrse una fijación mucho más rápida y completa, mediante tintura a presión a pocos grados por encima del punto de ebullición a pocos grados por encima del punto de ebullición. Esto se demuestra en la figura 4. Estos ensayos, evidencian aún más, la carencia de hidrólisis de los colorantes Procilan en el baño de tintura, incluso bajo condiciones extremas. Está

**COLORANTES PROCILAN
FIJACION Y TEMPERATURA**

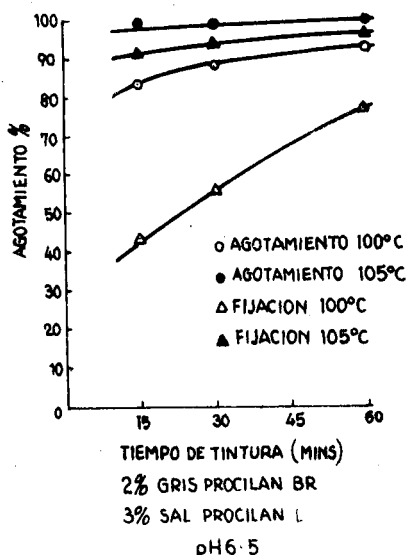


fig. 4

bien claro, que a temperaturas por encima de los 100°C., es posible aproximarse a una reacción completa entre colorante y fibra.

En resumen, la fijación de los colorantes Procilan, aumenta:

- (1) Mediante incremento del pH del baño de tintura.
- (2) Por extensión del tiempo de tintura.
- (3) Incrementando la temperatura de la tintura.

Un límite práctico, de aproximadamente un pH 6, debe ser adoptado para tintura normal, y similarmente unos 60 minutos representan un tiempo de ebullición prácticamente razonable en la mayoría de casos. Son posibles períodos más cortos a expensas de la fijación.

Propiedades de Solidez a los Tratamientos Húmedos

Es razonable suponer, que si fuese posible aplicar los colorantes Procilan a la lana en tales condiciones que no tuviera lugar ninguna fijación, entonces las tinturas poseerían las propiedades de solidez a los tratamientos húmedos de los colorantes premetalizados típicos. Cualquier fijación que se logre, mejorará la solidez por encima de este nivel. Es conveniente, quizás, al considerar el efecto de la fijación sobre las propiedades de solidez a los tratamientos húmedos, pensar que el colorante que ha reaccionado con la fibra, es efectivamente eliminado del sistema por lo que al sangrado y a los tratamientos húmedos posteriores se refiere. Por ejemplo, se supone que en una tintura, un 80% de colorante queda fijado, luego el 20% estará presente en la fibra en una forma que puede sangrar al someterla a tratamientos húmedos. Así, si consideramos un ensayo tal como el potting, donde el manchado de la lana blanca adyacente, es el factor de mayor importancia, la solidez de un colorante Procilan a cualquier intensidad de matiz, será del mismo orden

de la de un colorante premetalizado no reactivo a tan sólo una quinta parte de esta intensidad.

Por lo tanto, si la solidez al potting de Gris Procilan BRS al 2%, se compara con la de un 2% de un colorante no reactivo y 0,4% del mismo colorante no reactivo, puede demostrarse que la solidez del colorante Procilan es muy superior incluso a la tintura de un matiz pálido de un colorante no reactivo. Una explicación probable, es que durante el tratamiento de potting, tiene lugar una nueva fijación del colorante Procilan. En resumen, la solidez de los colorantes Procilan, a ciertos tratamientos húmedos, puede ciertamente ser mejorada por el tratamiento en sí.

Se observará, generalmente, que la fijación de los colorantes Procilan, obtenida por el método de tintura ordinario, ya descrito, proporcionará muy buenas propiedades de solidez a los tratamientos húmedos. La ventaja que puede señalarse sobre los colorantes de complejo metálico no reactivos, depende naturalmente de la severidad del tratamiento, de la solidez del colorante corriente contra el cual se ha hecho la comparación y del deterioro que ha sufrido la lana.

Así, las ventajas contra ciertos colorantes premetalizados, pueden verse reflejadas en un simple Ensayo de Lavado I. S. O. N.º 3. Si ensayos similares, se efectúan sobre lana anti-encogible, la ventaja del colorante reactivo se incrementa. La superioridad (sobre lana normal), es incluso notoria si se llevan a cabo repetidos ensayos de lavado. Esto puede parecer un tratamiento anormal para la lana, pero con el uso incrementado de máquinas de lavar y de acabados anti-encogibles, los consumidores empiezan a tratar la lana de un modo mucho más enérgico que hasta ahora. Se supone que esta tendencia aumentará más y más a medida que se vayan popularizando las fibras sintéticas y los acabados de fácil cuidado. Los colorantes Procilan, dan un aumentado margen de seguridad sobre los colorantes convencionales, cuando concurren tales tratamientos.

Las anteriores observaciones, evidencian que la solidez de los colorantes Procilan a los tratamientos húmedos, se aproxima a la de los colorantes al cromo.

Comportamiento práctico de la tintura

En la producción de tinturas igualadas con todos los colorantes premetalizados, el control inicial del agotamiento del colorante es muy importante; los colorantes Procilan no forman excepción en este aspecto. El control del pH y de la temperatura son los dos factores principales controlados por el tintorero, y una serie típica de curvas isotérmicas de velocidad de tintura, se reflejan en la figura 5, para un colorante reactivo. Al igual que con los colorantes ordinarios, la velocidad de la tintura a un pH constante, se incrementa a medida que aumenta la temperatura—curvas 2, 4 y 6 para un pH 6 a 80°C., 85°C. y 90°C. Similarmente, a temperatura constante, la velocidad de la tintura aumenta a medida que el pH del baño de tintura disminuye—curvas 1 y 2 para 70°C. a un pH 5 y 5.5.

Considerando las primeras fases del proceso, pueden escogerse varias combinaciones de pH y temperaturas iniciales, para proporcionar una adecuada absorción inicial lenta, del colorante. Fijando el límite más elevado del pH a 6, con el fin de minimizar el deterioro de la lana, sugerimos para ello como razonable, una temperatura inicial de 70°C., para controlar la absorción del colorante. Una curva de velocidad de tintura del Pardo Oscuro Procilan BS, empezando la tintura a 70°C. y un pH 6, elevando la temperatura a la ebullición durante 30-45 minutos, se ilustra en la figura 6, donde se observa una absorción aproximadamente lineal en relación con el tiempo.

Desde el punto de vista práctico, una temperatura de 70°C. y un pH 6 de baño de tintura, son valores apropiados para comenzar la aplicación de los colo-

rantes Procilan a la lana en forma de hilado y peinado, en equipos de tintura ordinarios, elevando la temperatura a la ebullición en 30-45 minutos e hirviendo durante 45 minutos para las propiedades de solidez a los tratamientos húmedos normales. La Sal de Procilan L, se ha empleado en todos estos ensayos, como un agente igualador de tintura.

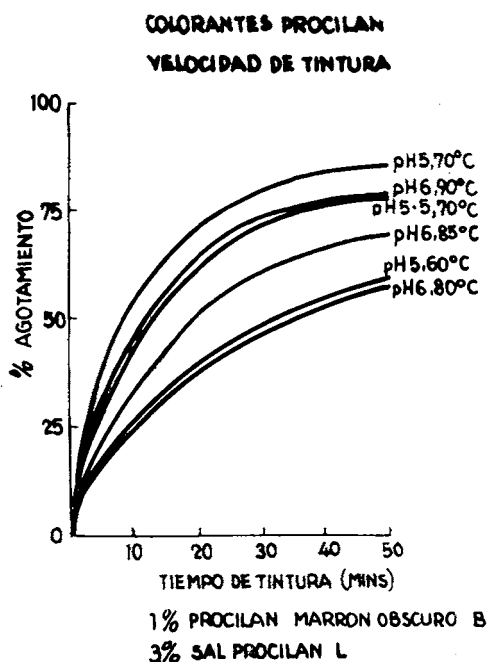


fig. 5

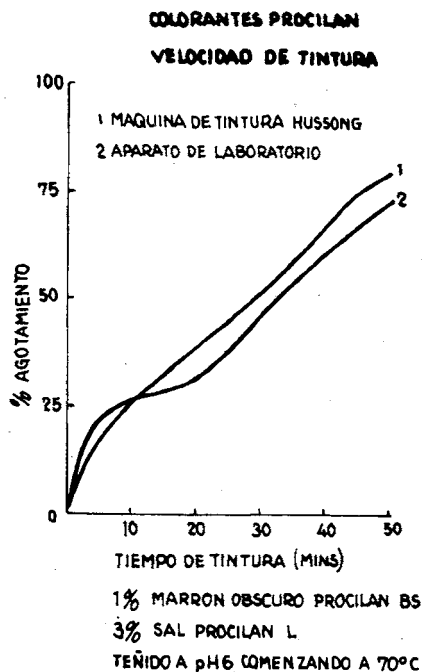


fig 6

Tintura a la Continua

Recientemente, se ha visto incrementado el interés por la aplicación a la continua de colorantes a la lana, en forma de peinado y actualmente existen en el mercado un número de máquinas disponibles para este fin. El principal problema a superar, lo constituye la "escarcha" que se produce a causa del carácter hidrofóbico de la fibra lana, combinada con su elevada elasticidad. Se ha llegado a la conclusión que los colorantes Procilan pueden ser aplicados con éxito al peinado de lana, en máquinas de tintura a la continua ordinaria, con la adición de Dispersol VP al baño de fulardeo. Una receta típica para lana, será:

- X gl Colorante Procilan
- 40 g/l Dispersol VP
- 5 g/l Acido acético
- 7.5 g/l Manutex RS

fulardada a una expresión 100% y vaporizada durante 20-25 min. Empleando esta fórmula como base, se han obtenido resultados satisfactorios en trabajos a gran escala. Las propiedades de solidez a los tratamientos húmedos, de las tinturas resultantes, son como mínimo iguales a aquellas producidas con los métodos de tintura ordinarios, llevados a cabo durante 60 minutos a la ebullición.

Tintura de Mezclas de Lana

En la tintura de mezclas, los colorantes Procilan poseen propiedades similares a los colorantes no reactivos premetalizados y pueden ser empleados para la porción de lana de las mezclas de fibras de lana/celulosa o lana/poliéster, mediante los métodos convencionales. En común con otros colorantes, se hace necesaria una selección más cuidadosa de los colorantes y de las condiciones de tintura, para producir matices unidos sobre mezclas de fibra lana/poliamídica. En la mayoría de casos, es necesario un agente retardante aniónico, para reducir la velocidad de tintura de los colorantes sobre nylon.

Mecanismo de Reacción

Recientemente han sido efectuados trabajos por Derbyshire y Tristram (ref. 2), para determinar en la lana los grupos más idóneos para reaccionar con el grupo reactivo de acrilamida contenido en los colorantes Procilan. Los resultados pueden dividirse convenientemente en dos partes, como sigue:

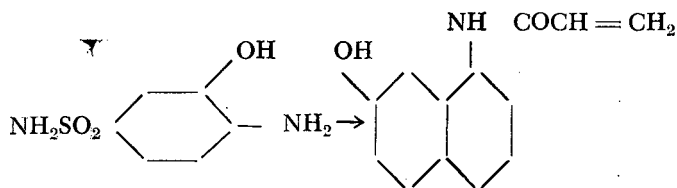
(1) Reacción entre prototipos y Diferentes Fibras Poliamídicas.

Los residuos ácidos aminos en la lana que parecen capaces de reaccionar con los colorantes acrilamido son:

Serina	: grupos alkilo OH
Tirosina	: grupo arilo OH
Histidina	: grupos aminazol
Lisina	: grupos NH ₂
Arginina	: grupos guanadino
Cisteína	: grupos SH

junto con grupos libres NH₂ al final de las cadenas polipeptidas.

En este trabajo, un colorante acrilamido A de complejo metálico 1 : 2: complejo de cromo 1 : 2 de



reaccionó en solución con varios componentes conteniendo grupos amino ácidos residuales (figura 7). Se estudió la velocidad de reacción y en consecuencia las constantes de la misma, lo cual se refleja en la figura 7.

VELOCIDADES DE REACCION PARA LOS COLORANTES ACRILAMIDO DE METAL COMPLEJO CON COMPUESTOS		
COMPUESTOS MODELO	SITIO POTENCIAL PARA REACCION	CONSTANTE DE REACCION K (MIN ⁻¹)
SIN ADICION	NINGUNO	SIN DESCOMPOSICION TRAS 3 HORAS
HEXANO-1:6-DIO 1	GRUPO HIDROXILO	SIN DESCOMPOSICION TRAS 3 HORAS
$[HO.CO.NH.(CH_2)_7.CO.NH.(CH_2)_3-]_2$	GRUPO AMIDA	SIN DESCOMPOSICION TRAS 3 HORAS
PIPERIDINA	GRUPO IMINO	0.039
HEXAMETILENDIAMINA	GRUPO AMINO	0.048
TIOGLICOL	GRUPO TIOL	~ 0.006

Fig. 7

De estos resultados se dedujo que la reacción era más factible con la lisina, histidina y posiblemente con los residuos de argenina junto con los principales grupos amino terminales de la cadena, con alguna posible reacción con el grupo SH de la cisteína, pero con ninguna probabilidad de reacción con los grupos amido o hidróxilo.

Nueva evidencia de la importancia de los grupos amino en reacción con colorantes de acrilamida, se obtuvo determinando la velocidad de reacción del colorante A, con lana, seda y nylon. Se calculó las constantes de la reacción y los resultados se reflejan en la figura 8. Es evidente que existe una correlación razonablemente buena entre la reactividad con fibras paliamídicas y su contenido en grupos amino e iminazol.

VELOCIDADES DE REACCION PARA LOS COLORANTES ACRILAMIDO DE METAL COMPLEJO 1:2 CON LANAS SAL Y NYLON					
FIBRA	CONSTANTE DE REACCION K (MIN ⁻¹)	CONTENIDO APROXIMADO DE GRUPOS AMINO E IMINO (MOLES/KG. DE FIBRA)			
		AMINO TERMINAL	LISINA	HISTIDINA	TOTAL
LANA	0.107	0.02	0.23	0.07	0.32
SAL	0.039	0.03	0.04	0.02	0.09
NYLON	0.012	0.04	—	—	0.04

Fig. 8

Análisis de los aminoácidos de la lana.

Derbyshire y Tristram, obtuvieron evidencia más directa de las zonas de reacción, mediante análisis de los aminoácidos. El método de análisis empleado, fue el de Moore, Speckman y Stein, (ref. 3), usando el proceso automático desarrollado

por Technicon Instruments Ltd. Este método produce una señal de la intensidad de color por reacción con ninhidrina de cada aminoácido a medida que éste es separado en una columna, apareciendo cada ácido como un pico distinto en la imagen.

Se consideró probable que cualquier nuevo producto resultante de la reacción de los residuos aminoácidos con colorantes de acrilamida, o de productos de hidrólisis de tales derivados, aparecerían como nuevos picos en el cromatograma. El primer trabajo sugirió los grupos amino y posiblemente también los grupos tioles, como zonas para la reacción del colorante.

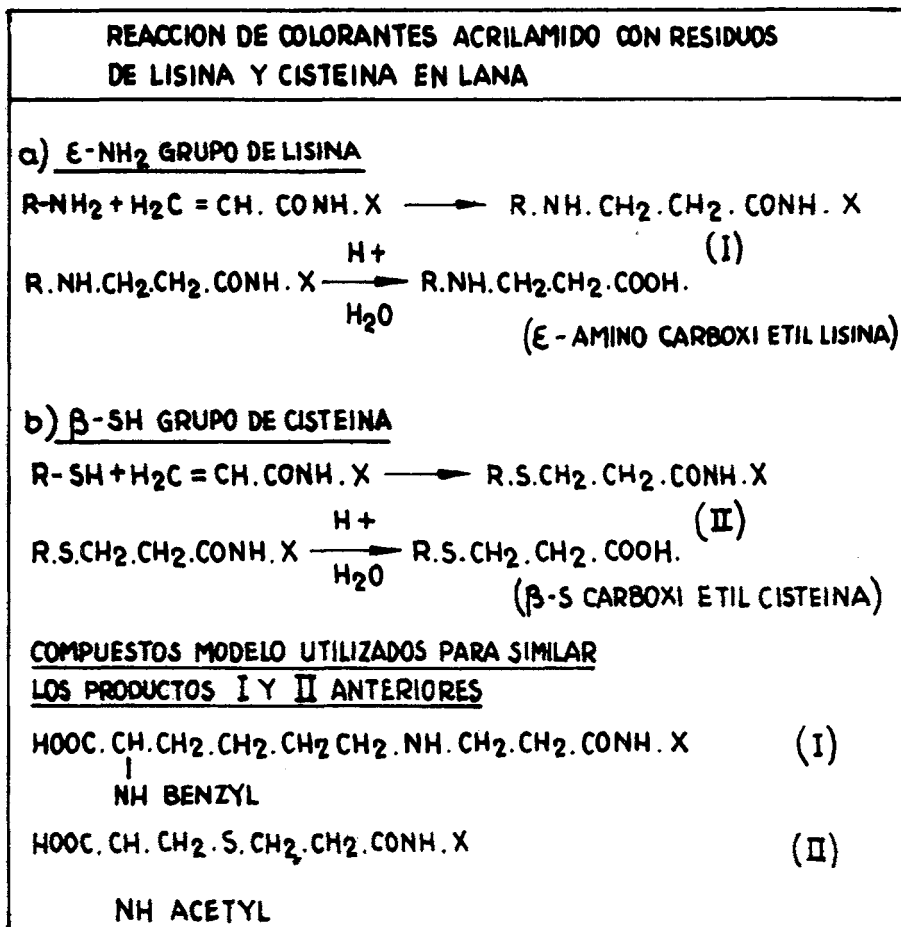


Fig. 9

La figura 9 muestra los nuevos productos resultantes. Se hicieron dos prototipos correspondientes a los derivados de la lisina y de la cisteina, que se ilustran igualmente en la figura 9.

Estos dos compuestos-tipos, se hidrolizaron y se añadieron a una mezcla standard de aminoácido y de prolina. El análisis del aminoácido (figura 10), reveló la presencia de dos nuevos picos.

El análisis de una fibra de lana (mecha de lana botany) teñida con colorantes de acrilamido, reveló un nuevo pico correspondiente al de la E-N-carboxi-etil-lisina

CRESTAS DEBIDAS A S-CARBOXI ETIL CISTEINA Y E-N CARBOXI ETIL LISINA

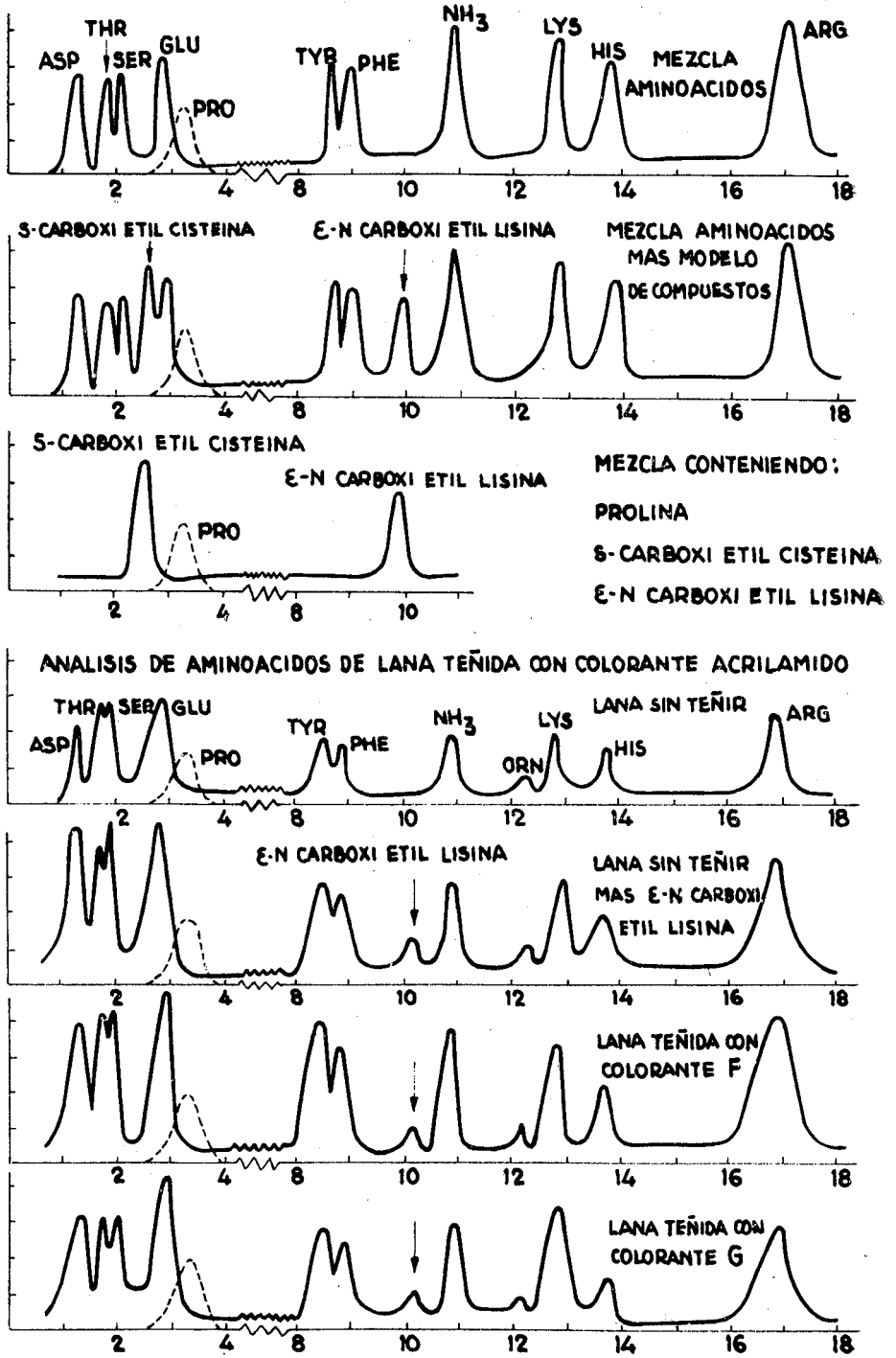


Fig. 10 y 11

pero en ningún caso se evidenció la presencia de S-carboxi-etil-cisteína. Esto se ilustra en la figura 11, donde se comparan la señal para lana sin teñir, para lana no teñida, más la lisina y para dos muestras de lana teñidas con diferentes colorantes de acrilamida. La exacta correspondencia en la posición del nuevo pico en la lana teñida, con el de la mezcla mecánica empleando la muestra de lisina, es aparente. Es igualmente obvio que no se ha hallado ningún pico correspondiente a un derivado de la cisteína.

También se encontró que existía una correlación razonable entre la cantidad de E-N-carboxi-etil-lisina encontrada y la cantidad de colorante reaccionado con la lana (figura 12).

COMPARACION ENTRE LAS CANTIDADES DE COLORANTES ACRILAMIDO HECHOS REACCIONAR CON LANA Y LAS CANTIDADES ENCONTRADAS DE CARBOXI ETIL LISINA			
COLORANTE	F	G	H
PEÑO DE LANA ANALIZADA (MG)	1.73	1.29	2.26
VALOR DEL COLOR RELATIVO DE CARBOXI ETIL LISINA HALLADO (A 66 UNIDADES DE MICROMOL)	3.1	1.76	1.56
MICROMOLES DE CARBOXI ETIL LISINA HALLADOS	0.047	0.027	0.024
CANTIDAD DE CARBOXI ETIL LISINA HALLADO (MICROMOLE/KG. LANA)	27.2	20.7	10.5
CANTIDAD DE COLORANTE REACCIONADO CON LANA (MICROMOLE/KG. LANA)	24.4	15.3	7.8

<p>EL COLORANTE F TIENE UNA ESTRUCTURA TIPO ACIDO DE TINTURA UNIFORME</p> <p>EL COLORANTE G TIENE UNA ESTRUCTURA TIPO ACIDO BATANABLE</p> <p>EL COLORANTE H TIENE UNA ESTRUCTURA MEZCLADA DEL COMPLEJO METALICO 1:2</p>	}	<p>CADA UNO CONTIENE UN SIMPLE GRUPO ACRILAMIDO</p>
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---	-----------------------------------------------------

Fig. 12

Este trabajo sugiere firmemente que la principal zona en la lana para reaccionar con colorantes de acrilamida, es el grupo E-amino de la lisina y que no se ha observado ninguna reacción detectable, con el grupo de B-tiol de la cisteína. Cuando, sin embargo, la cantidad de cisteína aumenta por tratamientos que ocasionan el deterioro de los puentes disulfuro, la situación puede ser distinta.

Conclusiones

(1) Los colorantes Procilan combinan las propiedades de solidez a la luz y facilidad de aplicación de los colorantes premetalizados, con la elevada solidez a los tratamientos húmedos de los colorantes al cromo.

(2) El grupo acrilamido da elevados niveles de fijación sobre lana y no se hidroliza en sistemas acuosos.

(3) El grupo acrilamido parece reaccionar preferentemente con el grupo E-amino de los residuos de lisina en la lana, bajo condiciones de tintura prácticas (pH 6 y 100°C.). No se ha hallado evidencia alguna de reacción con otros residuos de aminoácidos, particularmente con el grupo tiol de la cisteína, por lo menos en la lana empleada, relativamente no dañada.

Referencias

- (1) Horrobin, J. Chem. Soc. (1963) 4130.
- (2) Derbyshire & Tristram: J. S. D. C. (en prensa).
- (3) Moore, Speckman & Stein: Anal. Chem. (1958) 30, 1190.