

LAS MATERIAS COLORANTES

Por **ROBERT DARDENNES**

INTRODUCCION

Antes de estudiar los colorantes y la relación entre color y constitución, se tiene que precisar lo que entendemos por color de un cuerpo.

Si hacemos pasar un rayo de luz a través de un prisma, esta luz blanca se descompone en una serie de luces diversamente coloreadas a cuyo conjunto llamamos espectro (Cuadro N^o 1).

Si antes de pasar por el prisma el rayo de luz blanca atraviesa un cuerpo líquido coloreado, se observan en el espectro rayas negras.

Un espectro que contiene rayas negras se llama **ESPECTRO DE ABSORCION** (Cuadro N^o 1).

Existe una relación sencilla entre la posición de las bandas de absorción y el color de un cuerpo que ha sido atravesado por un rayo de luz blanca.

Un líquido	amarillo verdoso	tiene una banda de absorción en el	violado
" "	amarillo	" " " " " "	índigo
" "	anaranjado	" " " " " "	azul
" "	rojo	" " " " " "	azul verdoso
" "	púrpura	" " " " " "	verde

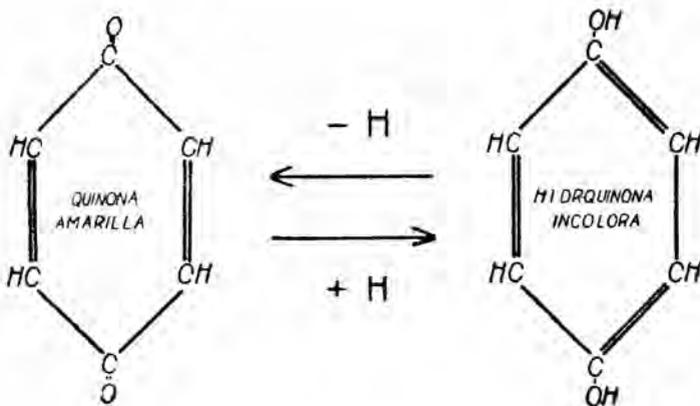
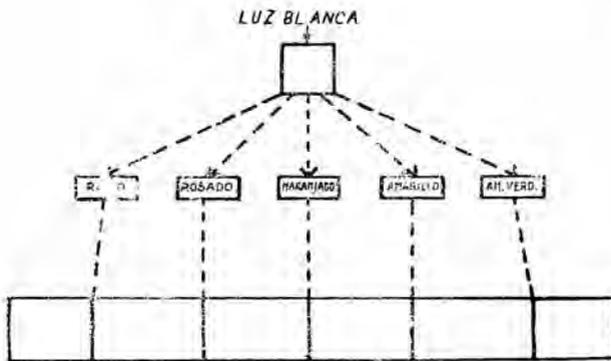
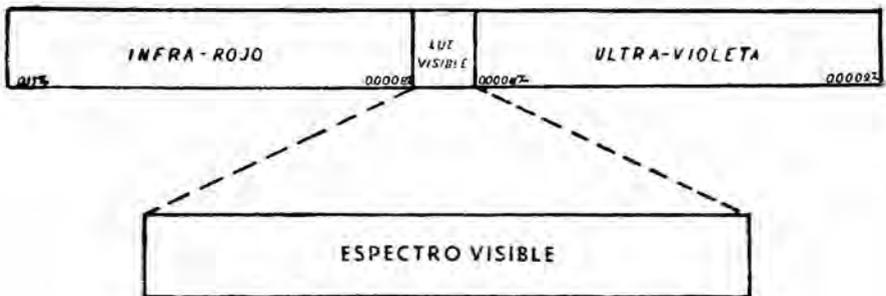
e inversamente

Un líquido	violado	" " " " " "	amarillo verdoso
" "	índigo	" " " " " "	amarillo
" "	azul	" " " " " "	naranja
" "	azul verdoso	" " " " " "	rojo
" "	verde	" " " " " "	púrpura

De manera que en el caso más sencillo se puede decir que el color observado es el color complementario del líquido atravesado.

Rara vez tenemos una sola banda de absorción; en general hay

dos, tres o más y el color del líquido entonces depende y resulta de las diferentes intensidades de las bandas: tenemos entonces una **absorción selectiva**.



Cuadro N° 1

A veces no hay bandas de absorción determinadas pero sí una sombra más o menos densa sobre parte o la totalidad del espectro; nos encontramos entonces frente a una **absorción continua**.

La luz se propaga por medio de ondas de longitud conocida, como también es conocida la frecuencia de las oscilaciones que la constituyen.

Las diferentes luces se caracterizan por la diferencia de longitud de ondas, es decir, que los diferentes colores de la luz blanca tienen diferente longitud de ondas.

Nuestros sentidos sólo perciben una parte de estas ondas, conocidas desde una longitud de 20 kilom. a 0.0000008 m/m. (ocho milonésimas de m/m.).

Bajo el punto de vista luz sólo nos interesan las ondas entre:

0,33 m/m y 0,0002 m/m de longitud

Estas todavía se pueden dividir en tres clases:

0,33 a 0,0008 m/m	Infra rojo
0,0008 a 0,0004 m/m	Luz visible
0,0004 a 0,0002 m/m	Ultra violeta

El estudio de la absorción de la luz se hace con espectrómetro en los límites de la luz visible y con espectrógrafo en el dominio de la invisible.



El punto de partida de la teoría de las relaciones entre color y constitución química de los cuerpos orgánicos es la observación de Graebe y Liebermann en 1.868:

“Los cuerpos coloreados se vuelven incoloros por fijación de hidrógeno”.

Pueden considerarse así como no saturados, en el sentido común de este término en la química orgánica.

Graebe y Liebermann llamaron estos productos de reducción **LEUCODERIVADOS** (leucos gr. blanco) (Cuadro N^o 1).

Por regla general, la fijación de este H se hace por simple adición.

Sólo los cuerpos que contienen grupos nitrosos (NO) o Nitro (NO²) eliminan agua durante la reducción.

Los Leucoderivados regeneran por oxidación, en la mayoría de los casos, los cuerpos coloreados primitivos.

Así, la característica principal, desde el punto de vista químico, es la no saturación de los cuerpos orgánicos coloreados.

Witt en 1.876 determinó que sólo la presencia de ciertos grupos dentro de la molécula, confería el color a ésta, y que en ausencia de tales grupos la molécula era incolora.

Witt llamó estos grupos **CROMOFOROS**.

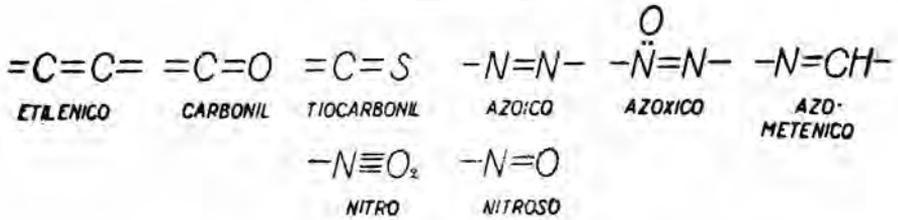
La experiencia ha demostrado que los grupos siguientes llenan especialmente este papel (Cromóforos. Cuadro N^o 2).

En su mayoría estos grupos son bivalentes, sólo los dos últimos son monovalentes.

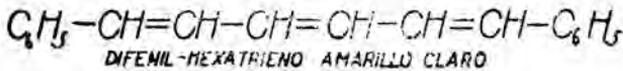
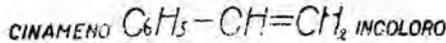
Su acción sobre la coloración de la molécula que los contiene varía del uno al otro; en muchos casos la presencia de un solo grupo no

basta para hacer aparecer el color, es necesario que se repita varias veces en la molécula para que ésta se coloree (Cuadro N° 2).

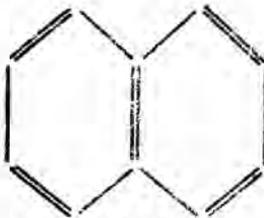
CROMOFOROS



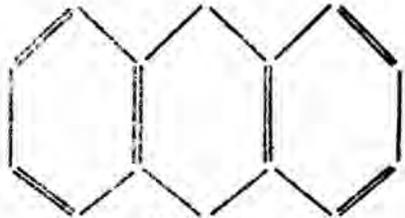
CONYUGACION DE DOBLE ENLACE



BENZENO

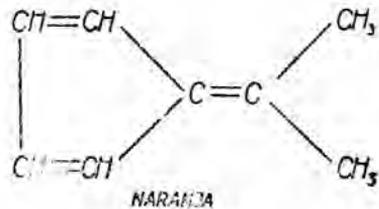
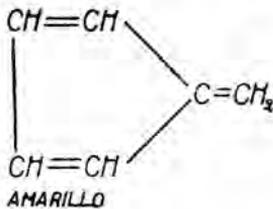


NAFTALENO



ANTRACENO

FULVENOS



Cuadro N° 2

Así:

El Cinameno es incoloro.

El Difenil-hexatrieno es amarillo claro.

Se ve que el doble enlace debe ser repetido varias veces para que aparezca el color.

Además, en su repetición los dobles enlaces deben ser **conjugados** según el esquema $-C=C-C=C-$ (Cuadro N^o 2).

El núcleo bencénico según Kekulé contiene esta disposición; de aquí su importancia primordial en la constitución de los cuerpos coloreados.

Sea dicho de paso que sólo desempeñan un papel en las materias colorantes artificiales los compuestos que contienen un **núcleo bencénico**, o uno de sus homólogos superiores como el **naftaleo** o el **antraceno**, etc. (Cuadro N^o 2).

En 1.910 descubrió Thiele los **Fulvenos** (Cuadro N^o 2), que son isómeros del benceno y de sus homólogos; son coloreados y presentan también un doble enlace conjugado.

Por otra parte, la conjugación del doble enlace extracíclico con dobles enlaces cíclicos también hace aparecer el color.

El tetrafeniletileno y el dibifeniletileno son ejemplos de este caso (Cuadro N^o 3). El enlace entre los núcleos bencénicos hace aparecer el color.

El grupo carbonilo demuestra una propiedad análoga (Cuadro N^o 3).

Observamos que en el caso tres (III) la conjugación del grupo carbonilo ha desaparecido por la interposición del $-CH_2-$ (metilénico), y el color también.

Si los dos dobles enlaces se siguen inmediatamente como en el grupo de los cetenos (Cuadro N^o 3) el color aparece también.

Desde el punto de vista físico, los cromóforos desplazan las bandas de absorción del ultra violeta al violeta haciendo aparecer así primero el amarillo y después el anaranjado, etc.

Entre los grupos cromóforos potentes podemos citar (Cuadro N^o 4): El grupo azoico. El grupo nitroso. Un cuerpo que contiene los grupos cromóforos en conjugación perfecta, la **QUINONA**.

La Quinona es amarillo oro: es cuerpo de fórmula relativamente sencilla y ha servido de base a la teoría de Nietzki sobre el color en los compuestos orgánicos.

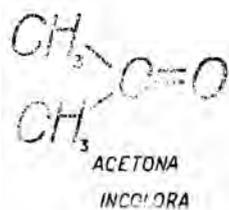
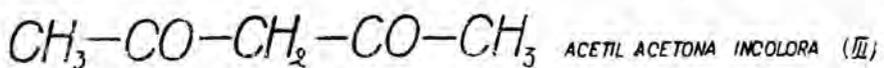
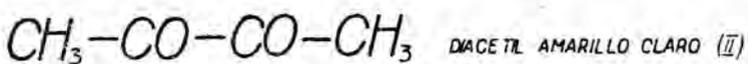
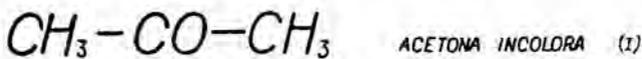
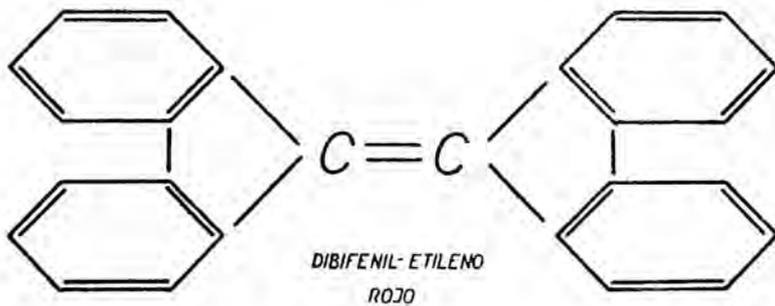
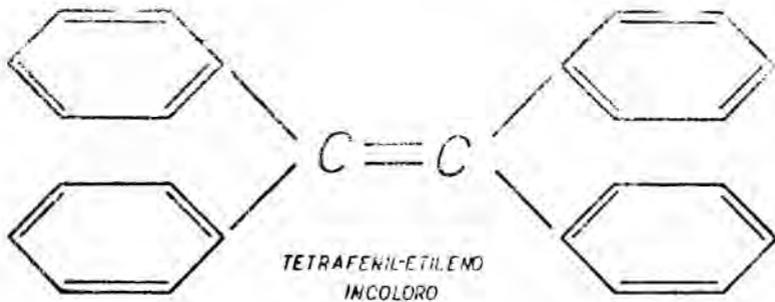
La Quinona se reduce a hidroquinona incolora que por oxidación regenera la Quinona (Cuadro N^o 4).

Willstatter demostró la existencia de una segunda quinona bencénica, la orto-quinona roja, que permitió también explicar el color en ciertas clases de cuerpos orgánicos coloreados. Las quinon-iminas y análogas, también parecen contener cromóforos.

Las moléculas coloreadas que contienen cromóforos han sido llamadas por Witt **CROMOGENOS**; son coloreadas pero no colorantes, es decir no se fijan sobre las fibras textiles animales, vegetales o artificiales.

Para que aparezca el poder tintóreo hay necesidad de introducir otros grupos orgánicos en la molécula coloreada.

Estos grupos fueron llamados por Witt AUXOCROMOS (Cuadro N° 5).



Cuadro N° 3

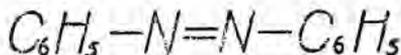
GRUPO AZOICO



AMARILLO CLARO

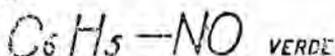


AMARILLO ANARANJADO



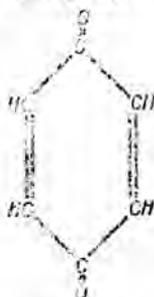
ROJO

GRUPO NITROSO

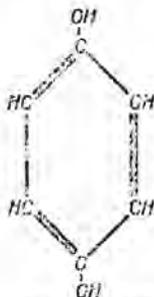


VERDE

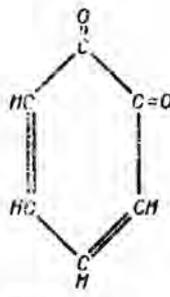
QUINONAS



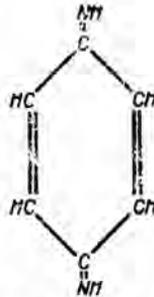
QUINONA
AMARILLA



HIDROQUINONA
INCOLORA

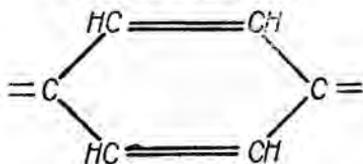


ORTO-QUINONA
ROJA



QUINON-IMINA

NUCLEO QUINONICO



Cuadro N° 4

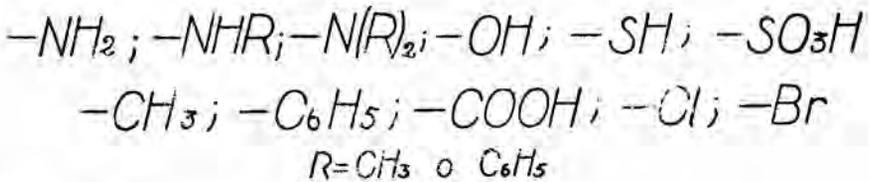
Además estos grupos tienen la propiedad importante de modificar el color de los cromógenos.

Kauffmann da de los Auxocromos la definición siguiente:

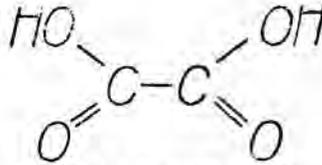
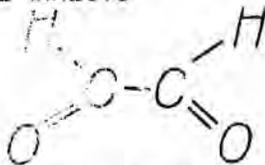
“Un auxocromo es un grupo, el cual sin poseer función cromofórica refuerza el color cuando se le introduce en el núcleo benzénico de un cromógeno”.

Indica esto que es indispensable que el auxocromo esté ligado al cromógeno por intermedio de un núcleo benzénico.

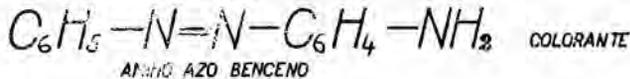
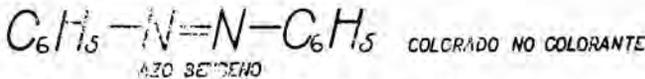
AUXOCROMOS



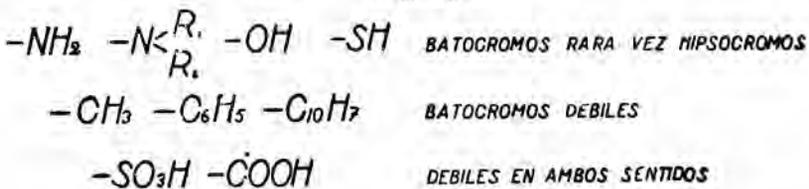
ENLACE DIRECTO



ENLACE INDIRECTO



CLASIFICACION DE AUXOCROMOS



Cuadro N^o 5

El enlace directo del auxocromo con el cromóforo hace desaparecer el color (Cuadro N^o 5).

Los grupos básicos transforman los cromógenos en colorantes (Cuadro N^o 5).

La acetilación o salificación de los grupos básicos hace desaparecer las propiedades auxocrómicas. A igual resultado se llegó con

la esterificación del grupo hidroxilo (OH), pero la salificación aumenta el efecto auxocrómico.

Grupos como $-\text{SO}^3\text{H}$ (Sulfónico) $-\text{COOH}$ (Carboxílico) modifican muy poco el color, pero tienen la propiedad de solubilizar los colorantes.

De lo que precede puede deducirse que la acción de los auxocromos sobre el color del cromógeno es muy variada; en ocasiones son casi inactivos, otras veces provocan alguna modificación profunda del color.

Examinando la serie (Cuadro N^o 5):

Amarillo — Anaranjado — Rojo — Violado — Azul — Verde.

Se tiene la costumbre de decir que si un cuerpo pasa del amarillo al verde, se profundiza el color.

De un grupo que provoca el cambio de color en este sentido se dice que tiene un efecto Batocrómico.

De un cuerpo que, al contrario, cambia de color del verde al amarillo, se dice que se eleva o aclara, y del grupo que provoca el cambio de color en este sentido se dice que tiene una acción Hypsocrómica.

De aquí que los auxocromos puedan ser clasificados según su acción sobre el color del cromógeno (Cuadro N^o 5).

Por otra parte, en el núcleo bencénico o análogo puede introducirse más de un grupo auxocrómico; la experiencia ha demostrado que entonces su acción es máxima cuando estos grupos están en posición para (Cuadro N^o 6).

Se ha observado también que si aumentamos el peso molecular de un compuesto coloreado, el color se va profundizando proporcionalmente.

Así podemos pasar de un colorante rojo a un colorante verde. Entonces, si aumentamos el peso molecular de un cuerpo verde, qué pasa?

El estudio de Piccard sobre una serie sencilla nos lo indica (Cuadro N^o 6).

Nitroso dimetilamina — PM. 114 — Verde

Nitroso difenil amina — PM. 182 — amarillo verdoso

Nitroso trifenil amina — PM. 258 — anaranjado

Piccard nombró el amarillo obtenido por aumento de peso molecular de un cuerpo verde, un amarillo de segundo orden y la serie de colores que pueden obtenerse así, una serie de segundo orden.

Espectrográficamente puede explicarse este fenómeno por un desplazamiento de una banda de absorción de un lado al otro del espectro visible; cuando esta raya entra en el dominio del infrarrojo una nueva raya sale del ultra violeta para penetrar en el espectro visible. Así se pasa del verde al amarillo.

Por el momento este fenómeno sólo ha podido ser observado en algunos casos y por eso no puede ser considerado sino como hipótesis.

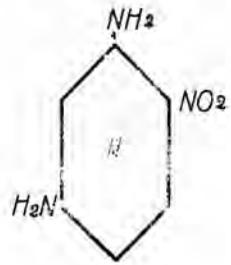
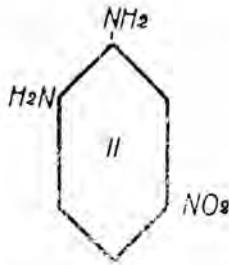
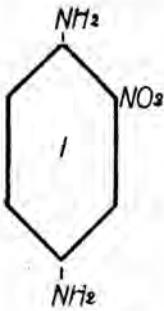
También se ha tratado de explicar el papel del auxocromo por medio de transposiciones moleculares, principalmente después de su salificación de una molécula coloreada (Cuadro N^o 6). Así:

El Fenol es incoloro; su sal de sodio también.

El nitroso fenol es verde como su sal sódica.

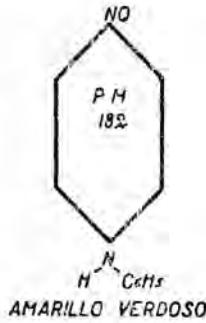
Esta constatación hace atribuir al nitrosifenol una fórmula quinónica y no la fórmula bencénica del fenol (Cuadro N^o 6).

ACCION MAXIMA DE AUXOCROMOS

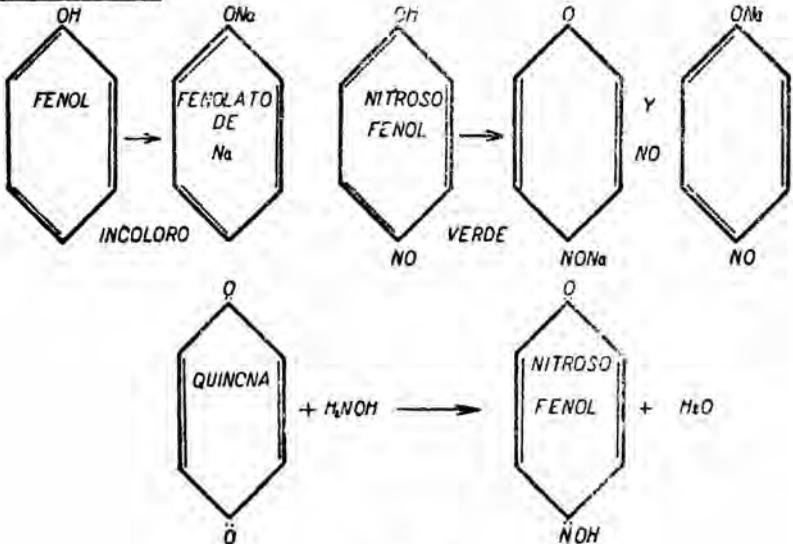


I MAS PROFUNDO QUE II
II " " III

ESTUDIO DE PICCARD



TRANSPOSICION



Cuadro N° 6

Esta fórmula se confirma por el hecho de haber sido posible la obtención del nitroso-fenol por acción de la hidroxilamina sobre la quinona.



Hasta aquí hemos expuesto la teoría de la relación entre el color y la constitución sobre una base puramente química tal como la establecieron Witt y sus sucesores inmediatos.

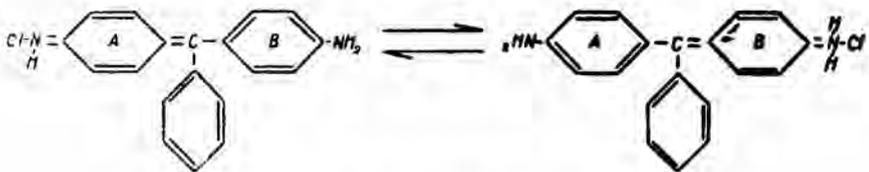
Pero estas teorías no daban una explicación universal y suficiente; en ciertos casos era difícil explicar la aparición del color en algunos cuerpos solamente por medio de su composición.

Ya en 1.907 Baeyer sugirió que el color se debe a una oscilación de un átomo de un lado de la molécula al otro.

Basó su teoría sobre el estudio del violado de Döbner (Cuadro N^o 7), derivado del trinifenilmetano.

RESONANCIA

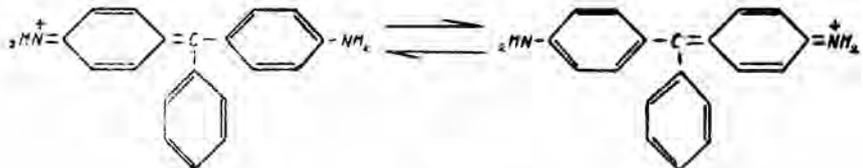
BAEYER



VIOLADO DE DÖBNER

ELECTRON OSCILLANTE

ADAMS - ROSENSTEIN



Cuadro N^o 7

El admitía que el átomo ionizable de cloro oscilaba entre los dos nitrógenos.

Debido a la simetría del cuerpo es imposible la diferenciación de un átomo de N del otro; pero puede presumirse que como consecuen-

cia de esta teoría de oscilación un N es, durante la mitad de un tiempo dado, cuaternario, y terciario durante la otra mitad.

La sugerencia de Baeyer no encontró mucho apoyo cuando fue enunciada debido a que la teoría electrónica de la constitución del átomo estaba todavía en un período de estudio.

Cuando se conoció mejor, Adams y Rosenstein (1.914) relacionaron el color de este compuesto, no con el átomo de cloro oscilante, sino con el electrón que transforma un N cuaternario en ternario (Cuadro N^o 7).

La diferencia entre la sugerencia de Baeyer y la explicación de Adams y Rosenstein es más profunda de lo que parece.

La noción de resonancia no había aparecido, debido a que la teoría de cuantos se hallaban apenas en sus comienzos; pero esta era una aplicación subconsciente de una noción nueva y la explicación de la aparición del color.

De manera que puede escribirse ahora esta fórmula sin tener en cuenta el cloro (Cuadro N^o 7).

Ya antes Stieglitz, estudiando la teoría Adams-Rosenstein, observó que el resultado de la oscilación entre los dos lados de la molécula, provocaba una oxidación y reducción dentro de ésta. Cuando el electrón pasa al N de la parte A éste N se vuelve ternario con la carga + 3 y cuando de aquí el electrón pasa a la otra mitad de la molécula el N de A se hace cuaternario.

También hay que notar que debido a esa oscilación toda la parte A es reformada de manera que presente forma quinónica, mientras que la parte B es hidroquinónica, y viceversa.

En la misma molécula existe una forma oxidada y reducida equivalente como fuerza.

Stieglitz tampoco pudo relacionar esto con la teoría de los cuantos, por ser un químico puro sin preparación fisico-química suficiente. En su teoría de la oscilación y de sus consecuencias, estaba más adelantado de su tiempo, pero en nociones de fisico-química se encontraba atrasado.

La teoría de Stieglitz tiene la ventaja de poder ser aplicada a los cuerpos minerales coloreados (Oxido ferroso férrico— Ferro y Ferricianuro de Hierro).

En resumen, hoy día sabemos que la resonancia, que es el término técnico de ion oscilante, es esencial para la aparición del color.

Por otra parte, no hay que olvidar que cuando estamos tratando de electrones nos encontramos en un campo donde materia y energía son intercambiables, y que nada sabemos todavía sobre el proceso que se efectúa sino que sólo conocemos su resultado final.

Desde el punto de vista moderno, el hecho de que una sustancia sea coloreada indica que la energía de la luz absorbida, es empleada para trasladar un electrón de un nivel a otro más alto. El nivel es determinado por el sistema en el cual se encuentra el electrón y es una constante del sistema.

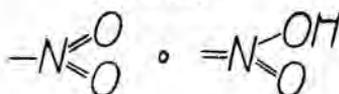
Esto no se opone en cierto sentido al concepto de electrón oscilante que es capaz de absorber luz de longitud de onda o frecuencia definidas.

CLASIFICACION DE NIETZKI

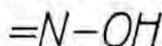
GRUPO DE COLORANTES

CROMOFORO

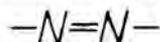
NITRADOS



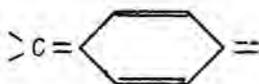
NITROSADOS



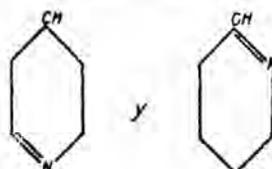
AZOICOS



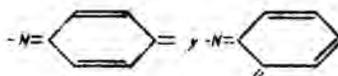
DEL Di y TRI-FENIL METANO



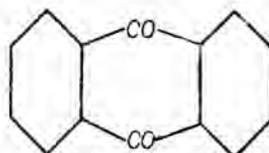
DE
ACRIDINA y QUINOLEINA



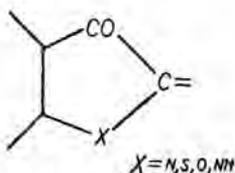
QUINON IMINAS



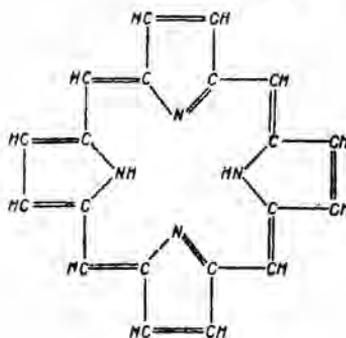
ANTRAQUINONICOS



INDIGOIDES



PORFINA



Cuadro N° 8

CLASIFICACION PRACTICA

CLASE DE COLORANTE	FIBRAS TEÑIDAS	MODO DE APLICACION
SUBSTANTIVOS	TODAS FIBRAS VEGETALES RAYON DE CELULOSA REGENERADA	BAÑO DE AGUA CON NaCl o Na_2SO_4
BÁSICOS	TODAS	PREPARACION DE LA FIBRA CON TANINO y EMETICO TINTURA EN PRESENCIA DE Cr_2CO_3
PARA MORDIENTES	ALGODON RAYON SEDA	ESTAMPADO EN PRESENCIA DE MORDIENTES METALICOS Cr , Ni , Fe .
DESARROLLADOS	Dfo	FORMACION DEL COLORANTE SOBRE LA FIBRA
DE CUBA	Dfo	TINTURA DEL LEUCODERIVADO EN PRESENCIA DE NaOH y S.O. Na_2
INDIGOSOLES	Dfo y LANA	LEUCODERIVADOS SOLUBILISADOS OXIDACION POSTERIOR CON OXIDANTES
AL AZUFRE	ALGODON	TINTURA EN PRESENCIA DE Na_2S
PARA LANA ACIDOS CROMATABLES	LANA SEDA	TINTURA CON H_2SO_4 y Na_2SO_4 SIN o CON POSTRATAMIENTO CON BICROMATO DE K
PARA RAYON AL ACETATO DE CELULOSA	RHODIA NYLON	TINTURA EN BAÑO DE AGUA y JABON COLORANTE DISPERSADO
PIGMENTOS	PINTURAS BARNICES LACAS	DISOLUCION DISPERSION

Cuadro Nº 9

Si el electrón es obligado a ocupar niveles definidos, no toda luz puede ser absorbida, sino la capaz de trasladarlo por su energía de su nivel de base al nivel de excitación.

Todo lo que acabamos de exponer sobre la teoría moderna del

color, en ningún caso contradice la vieja teoría química de Witt, sino que la confirma y aclara.

Los resultados de estos estudios y teorías se pueden resumir en dos puntos.

Para que un cuerpo sea coloreado deben existir en la molécula:

1) Un sistema conjugado de número impar de carbonos (Cromóforo de Witt).

2) La cadena conjugada debe ser terminada por un grupo capaz de permitir la estructura de resonancia (Auxocromo de Witt).



En lo anterior hemos querido dar un resumen rápido de la teoría de la relación entre el color y la constitución, para poder explicar también la clasificación de los colorantes para un estudio relacionado con el título de esta exposición.

Ya podemos deducir que una clasificación basada sobre los colores es imposible, por la sencilla razón de que no es ni científica ni práctica; en un caso como este se incluyen en el mismo grupo cuerpos del mismo color pero de constitución completamente diferente.

Nietzki para sus estudios sobre los colorantes adoptó una clasificación, basándose sobre la naturaleza de los cromóforos (Cuadro N^o 8).

A esta clasificación de Nietzki hay que adicionar un nuevo grupo, el de la Porfina, que se encuentra a la base de las Ftalocianinas descubiertas en 1.927 y determinadas en 1.938 (Diesbach-von del Weid y Linstead) (Cuadro N^o 8).

La clasificación de Nietzki, aunque todavía no perfecta, es muy racional para un estudio de la química de los colorantes, pero no presenta facilidad de método para esta exposición.

Los adelantos efectuados en el ramo de los colorantes son todos de base científica, pero siempre tienen un fin práctico, sea el de buscar un nuevo colorante, sea el de facilitar y simplificar la aplicación de colorantes nuevos y viejos.

Por otra parte, para un estudio bajo el punto de vista de aplicación de colorantes, es más fácil ceñirse a la clasificación adoptada por los que los emplean y basada sobre la manera de teñir las fibras y que ilustramos en el cuadro N^o 9.

COLORANTES BASICOS

Estos colorantes que son principalmente derivados del di- y tri-fenilmetano, son los más viejos conocidos, y también los más vivos. Su gran defecto es la falta de resistencia a la luz (Cuadro N^o 10).

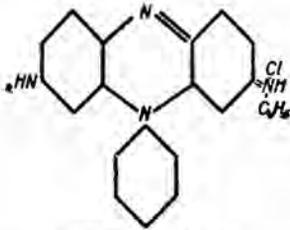
En 1.856 Perkin fabricó la Mauveina obtenida por oxidación de la anilina; en 1.859 Verguin, en Lyon, obtuvo la Fachsina, que los hermanos Renard fabricaron industrialmente; vemos aquí, que al contrario de la creencia general, fueron los americanos y los franceses los precursores de la industria de las materias colorantes.

Estos colorantes para su aplicación necesitan la preparación del algodón y de las fibras vegetales por medio de tanino emético. \

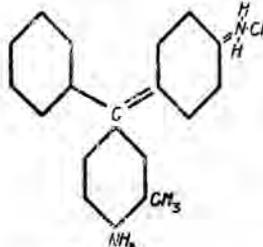
Son ellos un grupo de colorantes que en los últimos años han ido perdiendo cada vez más su importancia, frente a colorantes más sólidos y de vivacidad suficiente: Colorantes de cuba: Indigoles, azoicos insolubles, etc.

Las investigaciones en este ramo se van haciendo más raras, pero para una cierta clase de artículos de exigencias reducidas en lo que concierne a las resistencias, tienen ellos todavía una cierta aceptación debido especialmente a la vivacidad e intensidad de los colores.

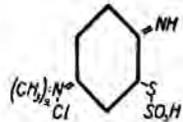
BASICOS



MAUVEINA DE PERKIN



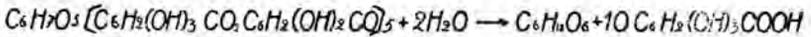
FUCHSINA



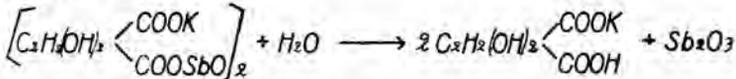
AZUL DE METILENO

TEORIA DEL MORDENTADO TANINO-EMETICO.

A) HIDROLISIS DEL TANINO



B) HIDROLISIS DEL EMETICO



COMBINACION ACIDO GALICO-ANTIMONIO.

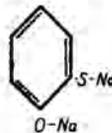
A.-POCO ANTIMONIO



B.-MUCHO ANTIMONIO



TIOFENOL



Cuadro N° 10

Como decíamos, la aplicación de estos colorantes exige una preparación de la fibra por medio de tanino emético.

El tanino según Fischer, es una penta-meta-digaloil-beta-glucosa,

o sea una molécula de glucosa condensada con cinco moléculas de ácido gálico.

El tanino con las sales metálicas da tanatos más o menos solubles que forman con los colorantes básicos compuestos insolubles; la sal metálica más empleada es el emético o tartrato doble de antimonio y potasio.

Según Henek el tanino se disocia en glucosa y ácido gálico; éste último en presencia de emético forma dos compuestos:

a) En presencia de poca sal de antimonio da derivados del ácido meta-antimonioso $Sb(OH^3)$, que son los que se combinan con los colorantes básicos debido a la existencia de grupos OH libres.

b) En presencia de exceso de sal de Sb dan compuestos que no contienen OH libres y no se combinan con los colorantes básicos (Cuadro N^o 10).

La preparación del género con tanino-emético exige una serie de operaciones:

Tratamiento del género en un baño de tanino enfriándose de 6 a 12 horas —escurrido—. Tratamiento en un baño frío de emético jugado-secado o tintura.

Un mejoramiento bastante interesante ha sido la observación de que los colorantes básicos se fijaban sobre tiofenoles, obtenidos por sulfuración de fenoles o cresoles en presencia de soda cáustica.

Estos tiofenoles, conocidos en el mercado bajo el nombre de Depsolina, Katano, Thiotano etc., según las casas fabricantes, se aplican como un colorante substantivo y presentan la ventaja de necesitar sólo una operación de 1 a 3 horas, para mordentar el género (Cuadro N^o 10).

Los colorantes básicos tienen también la propiedad de ser precipitados por una serie de sales complejas, entre las cuales los silicomolibdatos, los fosfomolibdatos, los arsenomolibdatos y los silicotungstatos son empleados hoy día para la fabricación de pigmentos, debido a que los colorantes básicos fijados de este modo presentan muy buena resistencia a la luz.

Una observación interesante ha sido hecha por los laboratorios Francolor. Series iguales de tinturas en colorantes básicos han sido expuestas a la acción de la luz en regiones muy diferentes bajo el punto de vista de la acción del sol (Francia, España, Escandinavia, Centro América).

Los resultados obtenidos han sido bastante sorprendentes. Los colorantes básicos resistían mejor a la luz en los países donde los rayos solares caen más verticalmente.

Por desgracia la guerra interrumpió estos ensayos que seguramente hubieran podido permitir sacar conclusiones interesantes.

Estas primeras observaciones superficiales explican en cierto modo la aceptación que tienen estos colorantes en algunos países.

En estampado tienen ellos todavía mucho uso, especialmente para artículos en seda y rayón, debido a la vivacidad del color, a su relativa simplicidad de aplicación que no necesita instalaciones complicadas y también por una sencilla razón, que la resistencia de un colorante empleado para un artículo dado se escoge en relación con la resistencia del artículo mismo, y del precio de venta.

Lo poco que se ha hecho en el ramo de estos colorantes se

puede ver en el hecho de que las casas fabricantes se contentan con seguir fabricando los colorantes sólo para responder a la demanda de la clientela, sin investigar especialmente este dominio.

COLORANTES SUBSTANTIVOS

Estos colorantes, que tiñen directamente las fibras vegetales, se obtienen por copulación de los diazoicos de la bencidina, tolidina, dianisidina del ácido diamino-estilbensulfónico, del ácido J y de diaminas, con los naftoles y fenoles y sus derivados. A estos colorantes hay que adicionar los derivados del tiazol descubiertos por Green en 1.887.

Los primeros representantes de este grupo aparecieron en el mercado en 1.883 y tuvieron éxito (Cuadro N^o 11).

Eran los primeros colorantes que no necesitaban una preparación previa de la fibra, de aplicación sencilla, y aunque sus solideces no son muy resaltantes, se les ha empleado y emplea todavía en gran escala.

Por otra parte, en 1.888 se descubrieron los colorantes diazotables, es decir, colorantes directos que se podían todavía diazotar sobre la fibra y copular entonces con b-Naftol o diaminas, permitiendo obtener así colores más firmes al agua y al lavado (Cuadro N^o 11).

En ese ramo el empeño de los fabricantes ha tenido siempre el mismo fin, mejorar la solidez a la luz y al agua.

Por selección entre miles de productos obtenidos, e investigación sobre los productos secundarios de reacción, se ha podido llegar a dividir estos colorantes en dos grupos.

1^o—Colorantes de solidez corriente a la luz y al agua.

2^o—Colorantes de buena solidez a la luz y al agua.

Estos estudios y selecciones permitieron a los colorantes substantivos resistir a la competencia de nuevos grupos más firmes pero más caros.

El ramo de aplicación principal de estos colorantes es la tintura del algodón, del rayón Viscosa y Bemberg, así como de tejidos mixtos de algodón y rayón.

En la tintura del algodón sólo, no encontramos modificaciones profundas en los métodos empleados desde la aparición de estos colorantes.

La aplicación de los colorantes substantivos sobre viscosa, bemberg y mezclas de algodón y viscosa, han sido objeto de estudios seguidos por parte de las casas fabricantes de colorantes.

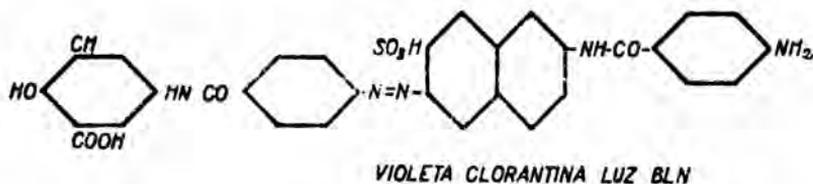
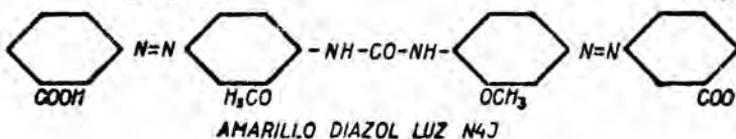
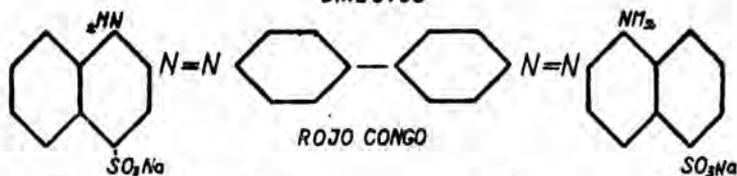
La tintura de la viscosa se efectúa de un modo análogo a la del algodón, pero el estudio de las propiedades de la viscosa y de las curvas de afinidad de los colorantes, efectuados en los laboratorios de la Sociedad Francolor nos ha conducido a modificar conceptos de igualación para con esta fibra.

Para el algodón se ha comprobado que la elevación de temperatura del baño de tintura debe ser progresiva y que los colorantes que se van fijando lentamente son los que igualizan de un modo más fácil.

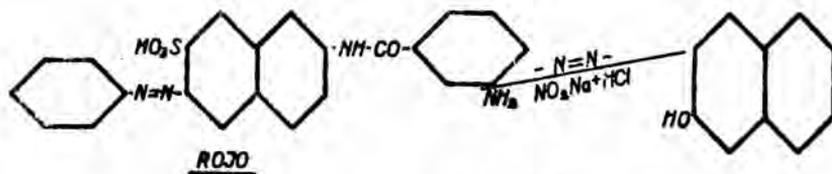
En el caso de la viscosa hemos encontrado, al contrario, que para evitar defectos de igualación la temperatura de tintura más favorable es la de la afinidad máxima del colorante (Cuadro N^o 12).

SUBSTANTIVOS

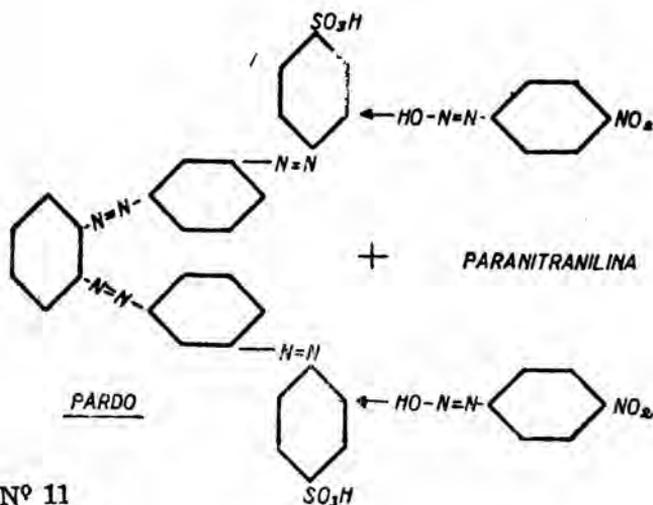
DIRECTOS



DIAZOTADOS



COPULADOS



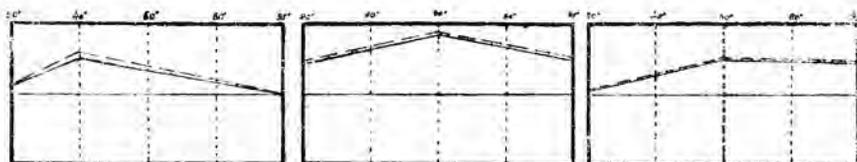
Cuadro Nº 11

Así que para obtener buenos resultados hay ventaja en usar colorantes con máximo de afinidad a 60° C y teñir primero a una temperatura superior para después dejar enfriar el baño.

Para llegar a estas conclusiones hemos efectuado en los laboratorios arriba mencionados, estudios sobre la afinidad recíproca entre los colorantes, el rayón y el algodón, a diferentes temperaturas, es-

CURVAS DE AFINIDAD

GRUPO I



AMARILLO DIAZOL LUZ N33S

ESCARLATA DIAZOL LUZ N5B

AZUL PURO DIAZOL N6F

GRUPO II



NARANJADO DIAZOL LUZ NR

BURDEOS DIAZOL NB

AZUL PURO DIAZOL N6F

GRUPO III



AMARILLO DIAZOL SOLIDO N6F

CATECHINA DIAZOL NB

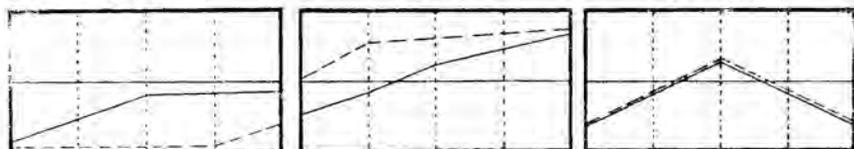
AZUL DIAZOL LUZ N4J

CONFORMIDAD ALGODON-VISCOSA

MALA

MEDIA

MUY BIENA



NARANJADO DIAZOL N2R

VIOLADO DIAZOL NB

ROJO DIAZOL LUZ N8B

Cuadro N° 12

tableciendo después curvas de afinidad para poder interpretar las observaciones hechas.

En los gráficos adjuntos que ilustran algunas de las curvas así obtenidas, las temperaturas están indicadas en las abcisas, mientras que la proporción de colorante fijado sobre la fibra está en las ordenadas (Cuadro N^o 12).

Las condiciones de trabajo eran:

2 % de colorante para matices diversos

10 % de colorante para negros

2 % Jabón

10 % Sulfato de Sodio cristalizado

Volumen del baño de 1:20

Tintura 30 min. a 20-40-60-80-95° C.

La línea superior del marco se refiere a la totalidad de colorante en el baño, la línea punteada del centro se refiere a la mitad de esta cantidad.

La curva continua indica la afinidad para con el algodón, la curva interrumpida se refiere a la viscosa.

Este estudio nos ha permitido establecer una clasificación de los colorantes substantivos en tres grupos, según la manera de comportarse respecto a la viscosa:

GRUPO I—Colorantes que dan con facilidad tinturas uniformes sobre cualquier clase de viscosa, poseen una fuerte afinidad para esta fibra; la temperatura de tintura de los baños puede variar dentro los límites bastante amplios.

GRUPO II—No alcanzan la fuerte afinidad para la viscosa y la regularidad que caracteriza a los productos del grupo I, pero son de aplicación bastante fácil.

GRUPO III—Presentan para la viscosa una afinidad netamente inferior y marcan más fácilmente los defectos de esa fibra que los colorantes del grupo I y II.

Un problema que se presentó para los técnicos y para los fabricantes de materias colorantes, fue la aparición del rayón mateado en hilandería.

Al principio de la aparición de esta variedad de rayón viscosa se observó que tinturas con colorantes substantivos, expuestas al sol en estado húmedo, se descoloraban total o parcialmente, con suma rapidez (segundos a veces).

Además este accidente no se observaba sobre todos los rayones y en los rayones mate ocurría en un grado más o menos fuerte según el procedimiento.

La causa de este incidente no ha sido todavía bien esclarecida, pero si corregida; se la atribuye en general al pigmento, principalmente al óxido de titanio empleado.

Este pigmento se blanquea, en general, al cloro antes del uso: se admite que bajo la influencia de los rayos UV del sol se liberan las trazas de cloro residual y este cloro naciente obra de manera destructora sobre el colorante.

La corrección consiste en un lavado del pigmento con un oxidante, después del blanqueo.

Un estudio en los laboratorios de la Sociedad Francolor sobre más de 10 clases de viscosa existentes en el mercado en 1.938 y suministradas por los principales fabricantes como el CTA, Odomez (Francia), Breda (Holanda), Calais (Courtauld), nos permitieron establecer una selección de colorantes substantivos que no experimentan ningún cambio de solidez a la luz sobre viscosa mate al estado húmedo, aún para clases de rayón que poseen en alto grado este defecto.

Con la importancia más y más creciente del rayón viscosa, con la moda exigiendo siempre nuevas y nuevas creaciones en los tejidos, aparecieron los géneros mixtos compuestos de una mezcla de algodón y viscosa.

Ahora, por su aspecto más brillante y por su composición también, la viscosa presenta más afinidad para los colorantes substantivos que para el algodón, de manera que en un tejido compuesto de estas dos fibras la viscosa aparece más oscura que el algodón.

Gracias a las curvas de afinidad puede seleccionarse toda una serie de colorantes que dan los resultados más satisfactorios como igualdad e intensidad de tono sobre las dos fibras (Cuadro N 12).

Además de estos problemas nacidos a causa de la aparición de nuevas fibras en el curso de estos años, una preocupación constante de los fabricantes de materias colorantes ha sido el buscar un método para aumentar la solidez al agua y lavado de los colorantes substantivos.

Esta preocupación tiene como fin la posibilidad del empleo, de un modo más general, de los colorantes substantivos en los artículos de corrosión e iluminación. Es decir que la tela teñida en color uniforme es estampada con una pasta reductora que corroe en blanco los sitios de aplicación, o si a esta pasta se adiciona un colorante resistente al reductor, el sitio corroído queda coloreado por este colorante.

Después de esta aplicación hay que jugar de nuevo la tela para eliminar la goma que sirve de vehículo de la pasta de estampación, y entonces, debido a la poca estabilidad al agua de la mayoría de los colorantes corrosibles, se presenta el accidente de que el colorante del fondo se corre, manchando el blanco o el color de corrosión.

Cuando Green descubrió le Primulina, colorante que puede diazotarse sobre la fibra y copular con el b-Naftol después, se dio un gran paso en el sentido del mejoramiento de solidez al lavado, pero este colorante no es corrosible.

Lo esencial de este descubrimiento era que indicaba que deben existir otros colorantes substantivos que podrían ser diazotados y copulados sobre la fibra, teniendo la propiedad de ser corrosibles.

El estudio de laboratorio dio pronto como resultado una serie de colorantes de esta clase con sus desarrolladores correspondientes.

Bajo el punto de vista práctico estos colorantes presentan un inconveniente: para obtener el colorante definitivo, hay que efectuar además de la tintura toda una serie de operaciones secundarias:

Tintura, jugado, diazotación (en presencia de hielo y al abrigo de la luz directa). Juagado, copulación, juagado, jabonado, juagado.

Todas estas operaciones toman tiempo, gastan agua, cuestan trabajo.

Una primera simplificación a esta práctica fue la constatación de que ciertos colorantes después de la tintura, podían copular di-

rectamente con paranitranilina diazotada, dando así colorantes sólidos al agua y al jabón.

Al principio el tintorero era obligado a diazotar su paranitranilina, pero en este ramo las casas de colorantes llegaron a obtener una paranitranilina diazotada y estabilizada por medio de ácido b-naftaleno-sulfónico de manera que ahorran al tintorero este trabajo.

Una desventaja de estos dos grupos de colorantes es que el surtido en cuanto a matices es bastante pobre en comparación con el de los colorantes substantivos ordinarios.

Por eso las investigaciones de los últimos años han sido dirigidas en el sentido de encontrar productos que permitan el aumento de la solidez al agua de los colorantes substantivos.

Desde la aparición de esta clase de colorantes, se había visto que el tratamiento posterior de las tinturas substantivas con sales metálicas en solución, permitía aumentar la resistencia de ciertos colorantes a la luz y al lavado.

En general, un tratamiento con sales de cobre aumenta la resistencia a la luz y un tratamiento con bicromatos aumenta la solidez al lavado.

Pueden también combinarse los dos tratamientos en uno solo.

El inconveniente de estos post-tratamientos es el de que modifican siempre el tono de la tintura y disminuyen la facilidad de corrosión.

La Ciba estudió un grupo especial de colorantes para estos tratamientos y los ha sacado al mercado bajo el nombre de Coprantine.

Un post-tratamiento con formol-ácido acético aumenta la solidez al agua pero tiene un efecto nocivo sobre la resistencia a la luz.

En todos estos años el empeño de los laboratorios de investigación ha sido el de encontrar un producto que se pueda emplear en frío o tibio en uno de los baños de jugado, y que, sin influir sobre la solidez a la luz, aumente la resistencia al agua.

Ya en 1.900 la M. L. B., en Höchst, sacó al mercado un producto llamado Solidógeno A, obtenido por condensación de formol sobre orto y para-toluidina, soluble en agua y susceptible de aumentar la solidez al agua del colorante, por fijación del resto aril-amino-bencilado sobre el grupo amino del colorante. Su defecto es la disminución de la resistencia a la luz, de manera que su empleo ha sido hoy día abandonado.

Para obtener la solubilidad deseada de los colorantes substantivos se tienen que introducir en la molécula del colorante los grupos COOH o SO^3H ; el aumento de solubilidad va apareada con la disminución de la resistencia al agua.

Una observación general es la de que un colorante muy soluble, es poco resistente al agua y un colorante poco soluble es siempre más resistente al agua.

Por otra parte, un colorante muy soluble se ioniza más fácilmente que un colorante menos soluble, y la ionización está en relación directa con la falta de resistencia al agua.

Otra constatación es la de que la solubilidad de los colorantes disminuye con el aumento de peso molecular.

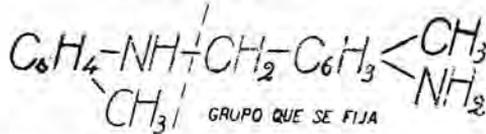
De aquí la idea predominante en las investigaciones de estos últimos años en este ramo: encontrar un cuerpo de catión voluminoso capaz de fijarse sobre el anión coloreado del colorante, aumentando así

el peso molecular y, por consiguiente, disminuyendo la solubilidad, la facultad de ionizarse y aumentando así la resistencia al agua.

Ciertas bases de amonio cuaternario poseen esta facultad, pero al mismo tiempo influyen desfavorablemente sobre la resistencia a la luz.

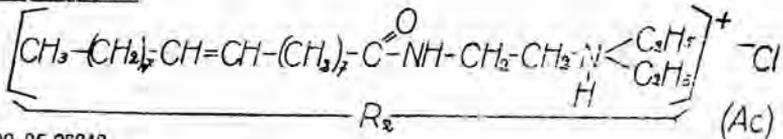
Los cuerpos que poseen esta propiedad de fijarse sobre la molécula del colorante se han llamado combinaciones de catión activo.

PRODUCTOS AUXILIARES

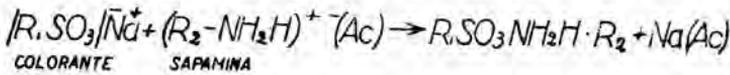


CLASIFICACION DE CHWALA

Ia-SAPAMINAS (CIBA)

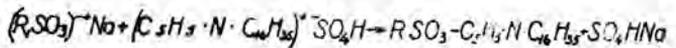
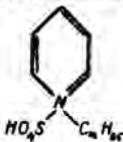


MODO DE OBRAR

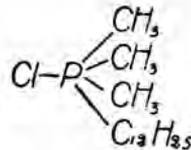
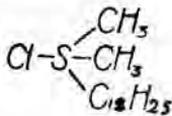


Ib, c FIXANOL (C.I.)

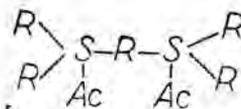
MODO DE OBRAR



II COMPUESTOS TERNARIOS



CHWALA WALDMAN



R: MAS QUE C₁₀

Ac: SO₃H⁺ o OTRO

Cuadro N° 13

Según el doctor Chwala pueden dividirse (Cuadro N^o 13):

I)—Electrólitos coloidales bajo la forma de bases de moléculas pesadas con $N + 3$ y $N + 5$.

a) De naturaleza alifática

b) De naturaleza cíclica y heterocíclica

II)—Electrólitos coloidales bajo la forma de bases análogas a las anteriores pero que contienen $P + 5$, $S + 4$, Sb .

Como ejemplo de la clase I-a podemos citar las Sapaminas de Hartmann Keagi-Ciba que son amidas grasas derivadas de la etilendiamina disustituida.

La teoría de Bertsh permite la explicación de la acción de estas Sapaminas.

Los colorantes substantivos son sales sódicas de ácidos sulfónicos o carboxílicos; en presencia de una Sapamina el catión de esta reacciona con el anión del colorante dando un compuesto colorante-sapamina, insoluble, fijado sobre la fibra.

En la categoría I-b. encontramos aminas cíclicas como el Fixanol de la ICI, que es una base pirídica como el sulfato de cetilpiridino.

En el grupo II encontramos compuestos ternarios de sulfonio o cuaternarios de fosfonio, substituidos con un resto alcoil de cadena mayor de 10 átomos de carbono, como también derivados de disulfonio de Chwala-Waldmann.

Así vemos que la cuestión del mejoramiento de resistencia al agua de colorantes substantivos, ha ocupado desde hace casi medio siglo a los químicos en los laboratorios de casas de materias colorantes; los resultados obtenidos no son todavía completamente satisfactorios; en muchos casos el producto influye sobre la resistencia a la luz, y si su acción mejoradora no está acompañada de este inconveniente entonces el precio de obtención del producto es bastante elevado.

Otra desventaja observada hasta hoy día, es la de que si mejora la resistencia al agua la resistencia al lavado en presencia de jabones, siempre ligeramente alcalinos, no ha podido ser mejorada por ninguno de estos cuerpos. La alcalinidad parece romper la molécula de nuevo y devolver al colorante sus propiedades primitivas.

A pesar de todo esto los colorantes substantivos presentan siempre un interés muy grande para los tintoreros, porque dan tinturas de buenas solideces medias, completamente satisfactorias para una multitud de artículos.

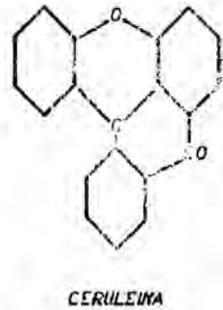
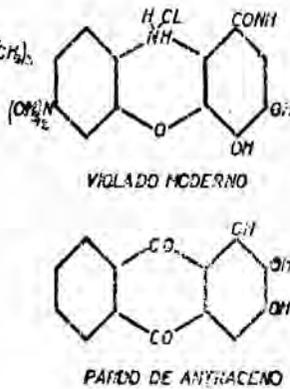
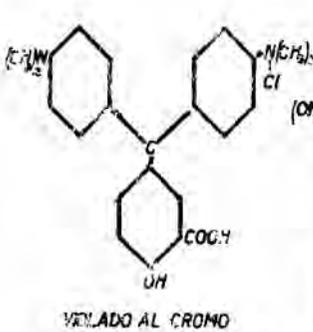
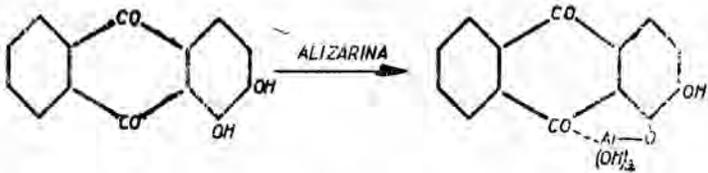
COLORANTES PARA MORDIENTES

Pertencen a este grupo compuestos que poseen la propiedad de formar entre la fibra, el colorante y una sal metálica, una llamada laca o complejo muy sólido, de buena resistencia a la luz y al lavado.

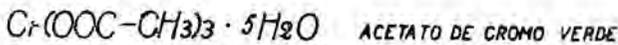
Estos colorantes, con excepción de la Alizarina, también usada en tintorería, sirven especialmente para los estampados del algodón y del rayón (Cuadro N^o 14).

La aparición de los Naftoles, Indigosoles, etc. había hecho retroceder al segundo o tercer plano la importancia práctica de estos productos.

PARA MORDIENTES



MORDIENTES



Cuadro N° 14

Debido a los estudios de los químicos de Durand & Huguenin, de Basilea, se ha encontrado para los colorantes para mordientes toda una serie de empleos que entran en el cuadro de fabricaciones modernas.

Una parte de las investigaciones ha sido dirigida primero para determinar la relación entre la constitución del colorante y la facultad de formar lacas.

Desde la aparición de estos colorantes se sabía que algunos, especialmente los que poseen una función fenólica, se combinan sobre la fibra con óxidos metálicos para dar lacas insolubles, con frecuencia más coloreadas que el colorante inicial.

Acerca de las constituciones de esta laca se sabe muy poco, como también de la relación entre composición y aptitud para formar lacas.

Se sabe que los principales grupos que disfrutan de esta propiedad son los hidroxilos y carboxilos. El grupo sulfo no forma lacas, lo que indica que estas no son sales.

Una vieja regla decía que para que un compuesto forme una laca debe tener por lo menos dos hidroxilos en posición orto el uno del otro.

Esto todavía es verdad, pero se ha reconocido desde entonces que otros grupos presentaban la misma propiedad.

Así un grupo nitroso, carbonilo, azo o imido, cuando se encuentra en orto de un grupo hidroxilo, puede también dar lugar a formación de lacas.

Noelting demostró que colorantes que poseen un grupo amino en orto de un grupo hidroxilo, también forma lacas.

Grandmougin en 1.910 pudo establecer la constitución de la laca de Alizarina, lo que fue un gran adelanto en la explicación de la mecánica de la formación de lacas.

Dentro de esta clase de colorantes encontramos representantes del grupo de trifenilmetano, de ftaleinas, de quinoniminas y de antraquinona.

Como el algodón tiene para esos colorantes muy poca afinidad, se necesita para la fijación de estos la presencia de cuerpos de carácter ácido o básico que puedan abandonar un compuesto hidratado capaz de formar una laca con el colorante, de manera que el metal pierda sus propiedades de catión.

Los verdaderos mordientes son sales hidrolizables y principalmente las sales de ácidos débiles (acetatos, formiatos, lactatos) de metales trivalentes (Cuadro N^o 14).

Los principales mordientes empleados son las sales de cromo, aluminio, hierro y en algunos casos especiales de níquel, zinc y cobalto.

Entre los mordientes, es al cromo donde los químicos de D. H. han hecho los más grandes progresos.

Estos mordientes se derivan del Cr + 3 y Cr + 6; en este último caso el mordentado se produce sólo cuando el Cr + 6 se reduce al Cr + 3.

Entre los mordientes de cromo uno de los más empleados es el acetato monobásico, por su facultad más pronunciada de disociación, pues cede 25, % de su cromo, en tanto que el acetato neutro sólo cede 8,5 % de éste.

Tiene el acetato de cromo el inconveniente de coagular con bastante rapidez la goma arábiga, empleada para la preparación de las pastas de estampación, durante el vaporizaje necesario para la fijación del color sobre la fibra y desarrollo del mismo, insolubilizándola y dificultando su eliminación.

Un mordiente que no tiene este inconveniente es el lactato de cromo, pero su acción y rendimiento son más bajos. La casa D. H. des-

pués de una serie de estudios sacó al mercado el Mordiente Universal 9333 que es lactacto de cromo adicionado de urea y glicerina; estos dos productos obran como aceleradores y catalizadores de rendimiento.

Los mordientes de aluminio se emplean principalmente para la tintura y el estampado del amarillo, anaranjado y rojo de Alizarina.

Para el algodón se usan los sulfatos básicos de aluminio obtenidos por neutralización parcial del sulfato normal, por medio de carbonato de sodio.

Aquí también el compuesto más básico se ha mostrado el más interesante, por ser más hidrozizable, cediendo así, en el caso del sulfato neutro sólo el 13 % de su Al, y en el caso del sulfato tetra aluminico hexabásico 58,7 % de su Al. Este cuerpo es empleado principalmente en la tintura del algodón.

En estampado se prefiere el acetato de aluminio, que se hidroliza más fácilmente de su forma normal al estado de sal monobásica.

En general los colorantes para mordientes necesitan un tiempo de vaporización bastante largo. Con la aparición en el mercado de los Rápidos Sólidos y Rápidógenos que necesitan sólo algunos minutos de vaporización, se han buscado métodos para realizar la fijación de los colorantes para mordientes en un tiempo corto que permita mezclarlos con los nuevos cuerpos para producir diferentes efectos.

Aquí también los químicos de D. H. supieron perfeccionar conocimientos viejos, obteniendo productos comerciales, como el Fijador CDH, constituidos por urea, mejorándolos mas tarde por adición de fenoles y alcoholes de punto de ebullicion elevado, como también de ácido pirogálico y derivados aromáticos dioxisulfonados, dando al mercado el Dehapano O y el Fijador WDHL, este último principalmente destinado para la lana.

Ultimamente D. H. acaba de lanzar al mercado su serie de colorantes Perchrome, que son una selección de productos que sólo necesitan un corto tiempo de vaporizaje para fijarse (2-4 min.).

En los colorantes para mordientes vemos que principalmente las investigaciones han sido conducidas en el sentido de simplificación de los métodos de aplicación y disminución del tiempo de vaporizaje necesario para la fijación y formación de la laca sólida.

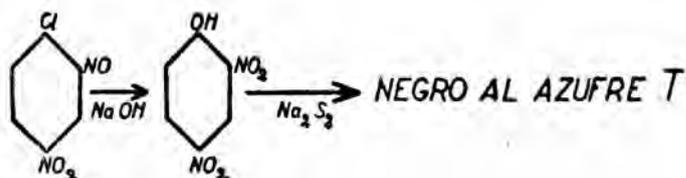
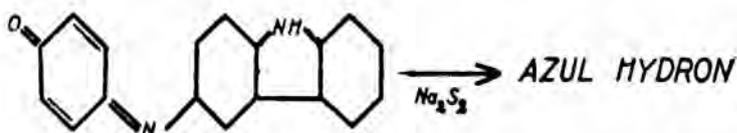
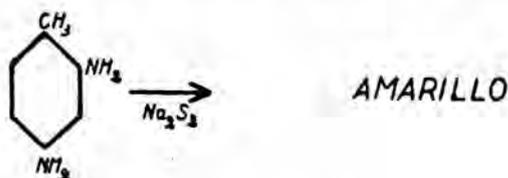
COLORANTES AL AZUFRE

Si en todos los otros ramos de la industria de materias colorantes, podemos seguir el proceso de formación de los colorantes, como también prever la modificación del color, y regirnos por las leyes químicas, en el ramo de los colorantes al azufre obramos a oscuras.

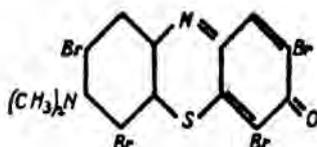
Los colorantes al azufre se preparan en general por acción de azufre, sulfuros o polisulfuros alcalinos, sobre compuestos orgánicos, en presencia de solventes o de agua a temperaturas que varían entre 100° C y 300° C, variando la concentración y duración de la operación dentro de amplios límites (Cuadro N° 15).

En ciertos casos se adicionan sales metálicas, como sulfato de cobre, para la obtención de verdes. La operación se conduce de manera empírica.

AL AZUFRE



INVESTIGACION DE GNEHM Y KAUFLE



Cuadro N° 15

Los colorantes al azufre son amorfos, insolubles en agua, pero solubles en sulfuro de sodio.

Para la aplicación de estos colorantes se les disuelve en sulfuro de sodio, vertiendo esta solución en el baño de tintura y tiñendo en presencia de carbonato de sodio y sal común.

Por la acción del sulfuro de sodio el colorante se convierte en leuco derivado soluble con afinidad para la fibra. Después de la tin-

tura se deja obrar el aire sobre el género teñido para que se reforme el colorante inicial por oxidación.

Tienen estos colorantes una buena solidez al lavado y una solidez media a la luz, que puede ser mejorada por un tratamiento con sulfato de cobre. La solidez al cloro es débil, de manera que no pueden ser usados para ciertos artículos.

En general se aplican sobre dril para vestidos de trabajo y camisas.

La solubilidad de estos cuerpos en el sulfuro de sodio deja suponer la existencia, dentro de la molécula, del grupo S-S que se transforma en grupo S-H por reducción y regenera el grupo primitivo por oxidación.

El grupo S-H puede existir tal cual en la molécula, confirmando entonces una solubilidad mayor al agua.

Gnehm y Kaufler pudieron retirar del Azul Imedial, por medio de bromato de sodio, un cuerpo cristalizado que contiene bromo fijado presumiblemente en los sitios donde haya un grupo S-H.

La falta de resistencia al cloro hizo buscar a los fabricantes, la posibilidad de la obtención de colorantes al azufre, resistentes a este agente de blanqueo; en 1912 Cassella lanzó al mercado los Azules y Violados Hydron que conquistaron desde su aparición un puesto que hasta hoy día conservan.

Forman estos colorantes un grupo que establece la transición entre los colorantes al azufre y los colorantes de cuba; son más difíciles de reducir y deben ser empleados en presencia de hidrosulfito de sodio como agente reductor.

En 1938 la IG sacó al mercado los Leuco Imediales que eran colorantes al azufre solubilizados directamente, solubles en agua sin necesidad de sulfuro de sodio y sólo en presencia de carbonato de sodio. Debido a la guerra no se pudo apreciar cual era su aceptación.

En este ramo de colorantes vemos que los progresos han sido muy insignificantes y las casas fabricantes se limitan a suministrar al mercado los colorantes pedidos por los consumidores.

COLORANTES DESARROLLADOS

Colorantes al hielo. Colorantes azoicos insolubles

Sólo pasaron unos 50 años desde que H. Koechlin, por una parte, y de Gallois y Ulrich de Hoechst, por otra, principiaron con la aplicación de estos colorantes, formados directamente sobre la fibra por impregnación con un derivado fenólico y tratamiento después con una solución diazoica.

La aparición de este nuevo método de tintura que daba colorantes muy sólidos, provocó un gran interés, pero como el único copulante conocido era el beta-naftol podían, sólo obtenerse dos o tres rojos, un burdeos y anaranjados sólidos, y un azul muy poco sólido a la luz.

El empuje verdadero a esta clase de colorantes fue dado en 1911 por la Grieshein Electron que introdujo al mercado el anilido del ácido 2-3 oxi-naftoico, seguido después de copulantes similares.

Durante la guerra del 14-18 la investigación en este ramo se demoró, pero después la I. G. Farben, que se formó por la unión de todas las fábricas de colorantes alemanas, pudo aprovechar en sus laboratorios intactos las investigaciones que cada una de las firmas había seguido por separado.

Gracias a esto aparecieron rápidamente, al lado de los primeros rojos y anaranjados, que limitaban el empleo de estos nuevos cuerpos, compuestos que permitieron la obtención de tonos pardos, azules, violados, amarillos, y hasta verdes y negros, que se impusieron rápidamente debido a su vivacidad, resistencia y precio de costo relativamente bajo.

Pero la clientela no se contentaba con esos primeros pasos, exigía nuevas posibilidades de empleo y simplificaciones en la aplicación.

Veamos cómo por un perfeccionamiento de un procedimiento conocido ya desde 1.893 se pudieron obtener los Rápidos Sólidos, después los Rapidógenos y Rapidazoles.

La aplicación en tintura de los colorantes al hielo se efectúa, según lo mencionamos más arriba, por tratamiento del tejido o hilo en un baño que contiene en solución el copulante, y después de exprimir sin secar, desarrollando el color por tratamiento en otro baño que contiene un diazoico de una amina.

LOS COPULANTES.—Estos cuerpos se pueden dividir en 5 clases distintas:

1)—Alfa y Beta Naftol y sus derivados, aminofenoles, naftocetoles, etc.

2)—Los copulantes derivados de los ácidos oxinaftoicos, y principalmente de las anilidas del ácido 2-3 oxinaftoico, o sea los verdaderos copulantes AS.

3)—Copulantes AS nuevos derivados del antraceno, del carbazol y del benzocarbazol.

4)—Copulantes AS para amarillos.

5)—Cuerpos de carácter diferente de los naftoles, susceptibles de dar por copulación con los diazoicos compuestos insolubles.

1)—Naftoles y sus derivados diferentes del Naftol AS

Hasta 1.912, más o menos durante unos 20 años, el beta-naftol fue el único cuerpo copulante empleado; presentaba gran inconveniente: su solución alcalina se oxidaba rápidamente, exigiendo así un desarrollo rápido (Cuadro N^o 17).

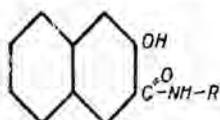
Pero todavía debido a su bajo precio el beta-naftol tiene aún un campo de utilización bastante amplio, principalmente para artículos baratos.

El alfa-naftol, isómero del precedente, ha sido muy poco empleado debido a sus solidesces poco interesantes; sólo se lo utiliza para hacer virar al pardo tinturas hechas a base de beta-naftol.

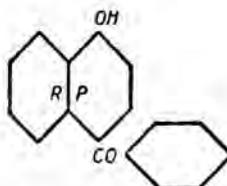
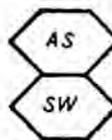
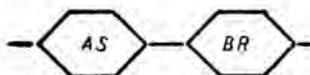
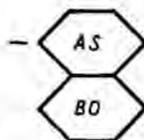
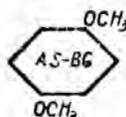
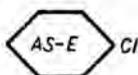
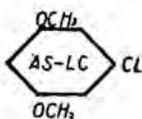
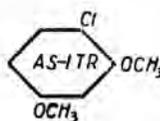
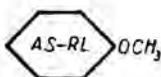
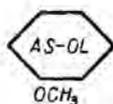
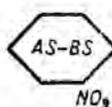
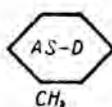
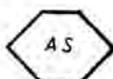
También para azular los rojos obtenidos con beta-naftol se ha empleado el ácido F (ácido 2-naftol-7-sulfónico).

Algunos aminonaftoles han sido también mezclados al beta-naftol para obtener tonos negros y pardos.

SERIE DEL NAFTOL AS



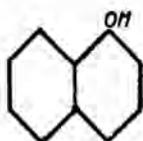
R =



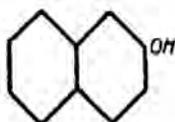
Cuadro N° 16

NAFTOLES

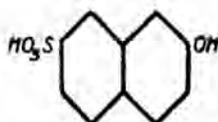
GRUPO. I



α -NAFTOL



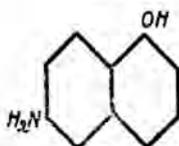
β -NAFTOL



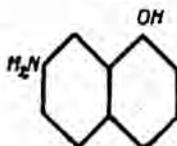
ACIDO F

AMINONAFTOLES

BD



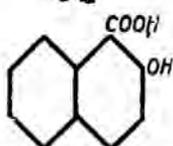
JB



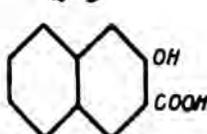
GRUPO. II

ACIDOS OXINAFTOICOS

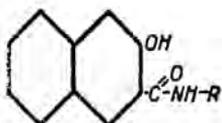
2-4



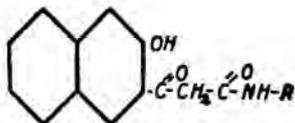
2-3



ANILIDAS



ORTO-OXI-ARILICA



ACILACETICA

2)—Copulantes derivados de los ácidos oxinaftoicos.

En 1.891 Fischer indicó que con el ácido 2-oxi-3-naftoico se podían producir con la dianisidina, tonos azules bastante más sólidos que con beta-naftol (Cuadro N^o 17).

Al contrario, su isómero, el ácido 2-oxi-1-naftoico no presentaba ningún interés para los tintoreros.

En 1.912 después de una serie de estudios la Grieshein Electron lanzó al mercado el anilido del ácido 2-oxi-3-naftoico, o sea el NAF-TOL AS (Cuadro N^o 16).

Su calidad de solidez, muy superior a la del beta-naftol, lo hizo emplear en seguida y le aseguró un éxito tal, que provocó investigaciones que dieron como resultado una serie de 14 Naftoles constituidos por anilidas del ácido 2-oxi-3-naftoico.

Comparando el Naftol AS al beta-naftol, vemos que el peso molecular del primero es superior al del segundo; como ya hemos visto provoca esto un efecto batocrómico en el color obtenido por copulación con el mismo diazoico.

El éxito de estos colorantes se debe principalmente a la variedad de tonos que se puede obtener, a las solideces generales, en conjunto siempre excelentes y a una vivacidad de colorido muy apreciada.

Los diferentes Naftoles derivados del AS se diferencian sólo por uno o dos grupos adicionales a la función anilina, combinada al ácido 2-oxi-3-naftoico: estas pequeñas diferencias permiten obtener, con el mismo diazoico, tonalidades diferentes.

Por otra parte, se pueden dividir las anilidas en dos tipos:

Anilidas orto-oxi-arílicas y Anilidas acil-acéticas (Cuadro N^o 17).

Las primeras son las que han sido más desarrolladas y estudiadas; los tonos que ellas dan van del naranja al azul.

El segundo grupo forma principalmente cuerpos de la categoría 4 de nuestra clasificación.

Por otra parte los naftolatos, al contrario del beta-naftol, tienen una cierta afinidad para la fibra; estudios sobre este problema han conducido al establecimiento de curvas de afinidad, de tal modo que hoy día se puede decir que la tintura con los Naftoles se efectúa a base de regla de cálculo y diagramas.

También se ha ensayado la utilización de Naftoles sobre fibra animal; aquí el inconveniente principal es la alcalinidad de los baños de naftolatos. Se han buscado métodos para solubilizar el naftol sin necesidad de NaOH, por introducción del grupo SO³H en la molécula, o formación de diazosulfonatos solubles.

La cuestión no está resuelta todavía a satisfacción, y el entusiasmo del momento ya ha pasado: por otra parte, el ramo de los colorantes para lana es tan rico que no hace sentir la falta de estos colorantes.

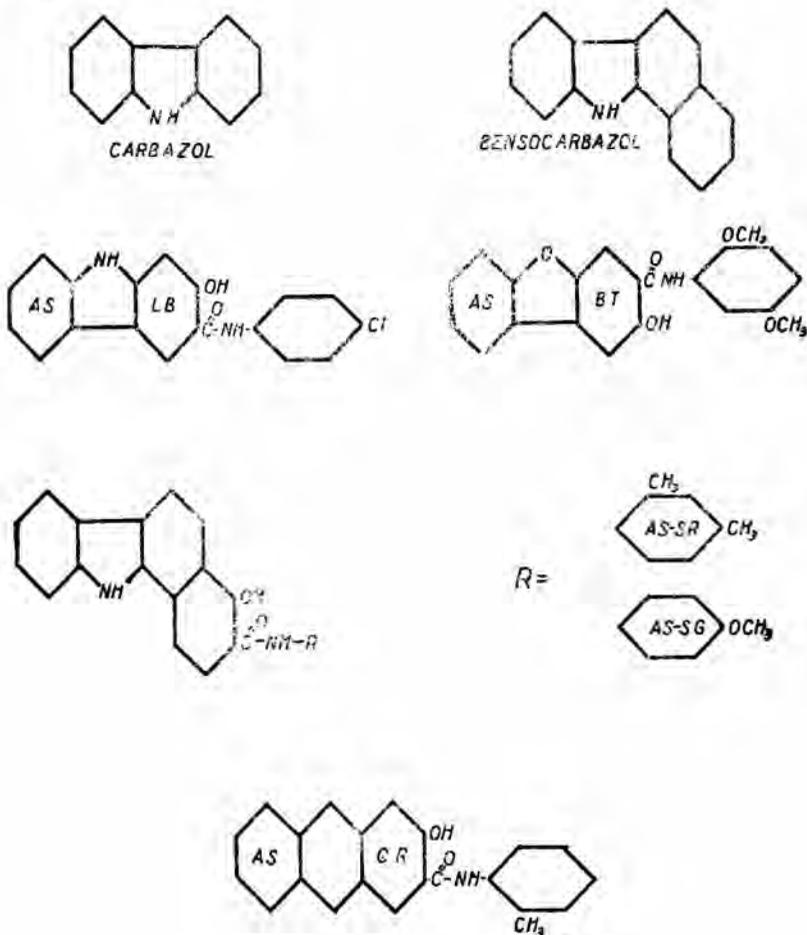
3)—Copulantes derivados del antraceno, carbazol y benzocarbazol

Por fabricación del metil-arilido del ácido antraceno-oxi-carbo-xílico, la IG obtuvo el Naftol AS-GR, el cual con un diazoico da tonos verdes. Aquí también observamos el efecto batocrómico del au-

mento del peso molecular, porque el Naftol AS-GR es un Naftol AS-D al cual se ha adicionado un núcleo bencénico (Cuadro N^o 18).

Un efecto batocrómico más profundo se ha obtenido transformando la molécula del Naftol AS en derivados del benzocarbazol, como los Naftoles AS-SR, AS-SG y AS-LB, obteniendo así, con ciertos diazoicos, pardos y negros, o en derivados del óxido de difenileno, obteniendo el Naftol AS-BT.

GRUPO III



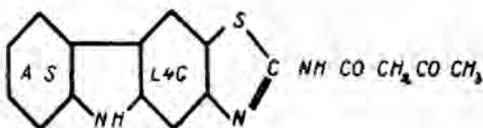
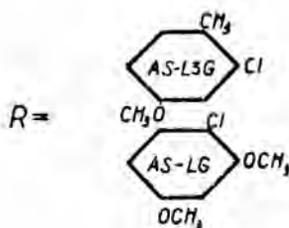
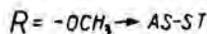
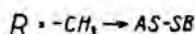
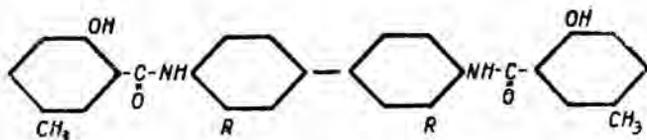
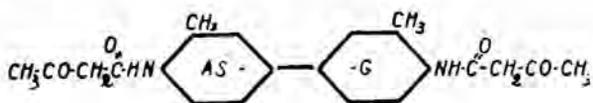
Cuadro N^o 18

4)—Copolantes AS para amarillos

Para la obtención de tonos amarillos los químicos de la Griesheim Electron tuvieron que recurrir a los compuestos acilacéticos, mencio-

nados anteriormente. El primer representante de este grupo apareció en 1.921 y durante diez años el Naftol AS-G fue el único cuerpo que daba amarillos. Tenía un serio inconveniente, no se dejaba corroer en blanco por los reductores (Cuadro N° 19).

GRUPO IV.



GRUPO V



Cuadro N° 19

En 1.931 la IG lanzó al mercado los Naftoles AS-LG y AS-L⁴G más verdosos que el AS-G, pero siempre corroíbles.

Sólo en 1.933 apareció el Naftol AS-L⁴G que sí es corroíble.

5)—Cuerpos distintos a los Naftoles

En 1.896 Scharaube obtuvo el Nigróforo, el cual por copulación con el diazoico de la alfa-naftilamina da un negro parduzco muy sólido y corroíble (Cuadro N^o 19).

En 1.899 Bader aplicó la Crisoidina, que por copulación con metafenilendiamina y otros diazoicos semejantes, da pardos sólidos al lavado y corroíbles; el desarrollo de este ramo dio lugar a la aparición de los colorantes para fulard como los pardos para fulard J y JRL de Francolor.

Son, en cada caso, los copulantes AS los que gozan de más aceptación; la mejor prueba de esto es que se conocen por lo menos unos 25 en el mercado.

Las investigaciones en este ramo de tintura no trataron únicamente de encontrar nuevos cuerpos, sino también nuevos modos de aplicación y mejoramiento en la resistencia al frote de las tinturas.

Un baño de impregnación se compone en general de Naftol disuelto en soda cáustica, un humectante y un protector coloidal.

Las fórmulas de las casas vendedoras indican siempre la cantidad de NaOH necesario para la disolución del Naftol y la formación del Naftolato de sodio.

El humectante principalmente usado es el sulforcinato de amonio, que además de su poder humectante tiene una propiedad dispersante sobre la futura laca que se forma, mejorando así la resistencia al frote.

Por otra parte, se han hecho estudios sobre la fluorescencia de los naftolatos, que han sido muy útiles para la observación de defectos en el estampado.

También el estudio sobre el papel del formol que se adiciona al baño de naftolato ha permitido explicar el mejor rendimiento en tintura, obtenido con este cuerpo. Se explica esto por la formación de un complejo entre el Naftol y el Formol, que prepara la facilidad de copulación con el diazoico empleado en el desarrollo del color definitivo.

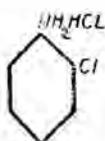
BASES DIAZOTABLES PARA EL DESARROLLO DE LOS NAFTOLES

Como lo hemos dicho, una vez tratado el género con la solución de Naftol, el color definitivo sólo se desarrolla después de la copulación sobre la fibra con un diazoico de una base aminada (Cuadro N^o 20).

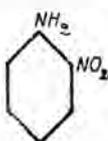
Al principio el número de estas bases diazotables era pequeño, y junto al desarrollo de las investigaciones en el ramo de los Naftoles ha ido también la investigación en el ramo de las bases diazotables, de manera que hoy disponemos de unas 65 que permiten obtener tonos desde el anaranjado hasta el negro pasando por el violado, rojo, azul, pardo y verde.

Entre las primeras bases figuraban la paranitranilina, la naftilamina, la paranitranisidina, el amino-azo-benceno, el orto-amino-azotolueno, los o-y-m-nitranilina y nitrotoluidinas.

BASES DIAZOTABLES



AMARILLO Sol. NJS



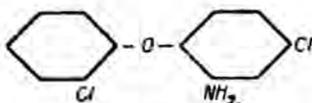
NARANJA Sol. NJR



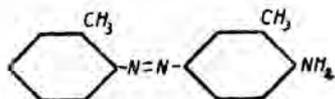
ROJO Sol. N2J



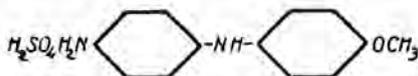
ESCARLATA Sol. N3J



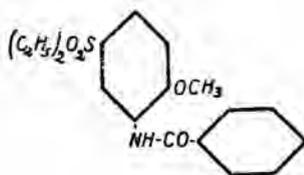
ESCARLATA Ciba IV



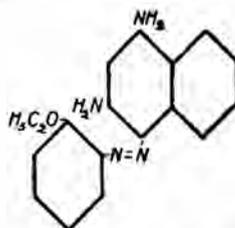
GRANATE Sol. N3B



AZUL VARIAMINA B



RUBI Sol. NS



NEGRO Sol. LB

Cuadro N° 20

Ya hemos visto utilizada la paranitranilina en el desarrollo de los colorantes directos con grupo amino o hidroxilo libres.

A estas arylaminas con grupos NO_2 o NH_2 , se han venido adicionando compuestos que contenían uno de los grupos mencionados, simultáneamente con grupos metoxi, etoxi-metil-halógeno.

La introducción de estos cuerpos ha traído consigo, en general, la mejoración de la resistencia a la luz y al cloro.

E. Sack, en una conferencia en 1.939, pudo demostrar la relación entre el mejoramiento de las solideces y la posición que ocupa el grupo introducido, evidenciando que la acción parece ser máxima cuando este radical se introduce en el grupo carbonilado del copulante, en vez de la molécula de la amina.

También ha podido establecerse que la posición meta y para, en relación con el grupo amino, hace virar el color al rojo.

El aumento de peso molecular de la amina, produce un efecto batocrómico notable, llegándose así a la obtención de tonos violados y azules.

Entre las bases más interesantes descubiertas en estos últimos años se pueden citar:

La Base de Azul Variamina de la IG — 1.930

La Base de Pardo Sólido V de la IG — 1.935

La Base de Rubí Sólido S de Francolor — 1.936

También en el modo de obtención de negros con la Base de Negro Sólido KN, K y LB disponemos de una gama de unos 100 negros que permiten obtener diferentes matices de este color.

SALES SOLIDAS PARA EL DESARROLLO DE LOS NAFTOLES

Al principio el tintorero tenía que diazotar su base para transformarla en diazoico copulable, representaba eso un trabajo bastante delicado, que necesitaba un cuidado y una atención que significaban disponer de tiempo, lo que no estaba siempre a la disposición del encargado de conducir una gran empresa.

Se han hecho numerosas investigaciones para poder dar al consumidor una base ya diazotada y estabilizada, soluble en agua y la cual, por adición de un compuesto, en general anfotérico, regenera el diazoico, que copula en seguida con el Naftolato en la fibra (Cuadro N^o 21).

Hoy día se pueden agrupar estas bases estabilizadas, llamadas comercialmente sales, en dos grupos:

1)—Sales de diazonio de ácidos especiales.

2)—Sales de diazonio que forman sales complejas dobles, como los alumbres, clorozincatos y colostanatos.

En el grupo I encontramos especialmente el ácido alfa-naftalen-sulfónico, que da con los diazoicos, sales estables pero poco solubles.

Para aumentar la solubilidad de estos productos Witt (1.912) empleó el isómero beta en vez del alfa, que tiene la característica de dar sales dobles que contienen 2 moléculas de ácido beta-Naftalensulfónico.

Este método se emplea hoy día para cierto número de diazoicos. Si revisamos la literatura de patentes en este ramo encontramos que además de este ácido, se emplean ácidos di-tri-poli-sulfonados del benceno y de sus derivados, tiosulfatos, fluoboratos, etc.

Este ramo de la cuestión es demasiado vasto para ser tratado en los límites de esta exposición.

En el segundo grupo encontramos en 1.894 el complejo de la clase de alumbres de V. Gallois, a base de sulfato de aluminio.

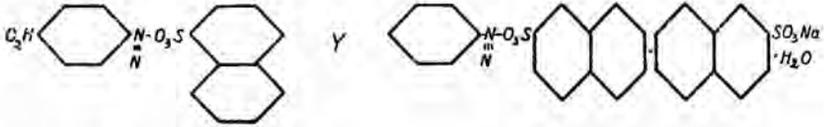
Después aparecieron los clorozincatos y el cloruro de magne-

sio solo o en adición de ácidos naftalénicos 1-5 o 2-7 disulfónicos, como también el 1-cloro-benceno-2-4-disulfonato de sodio.

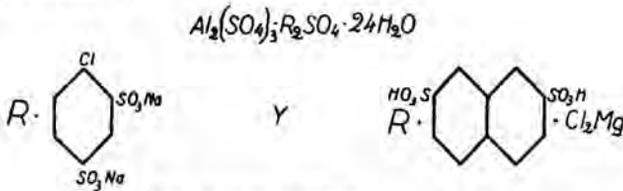
Hoy día, con el ácido hidroflobórico, son estos los productos más empleados para la estabilización de los diazoicos.

BASES ESTABILIZADAS

I. SALES DE DIAZONIO

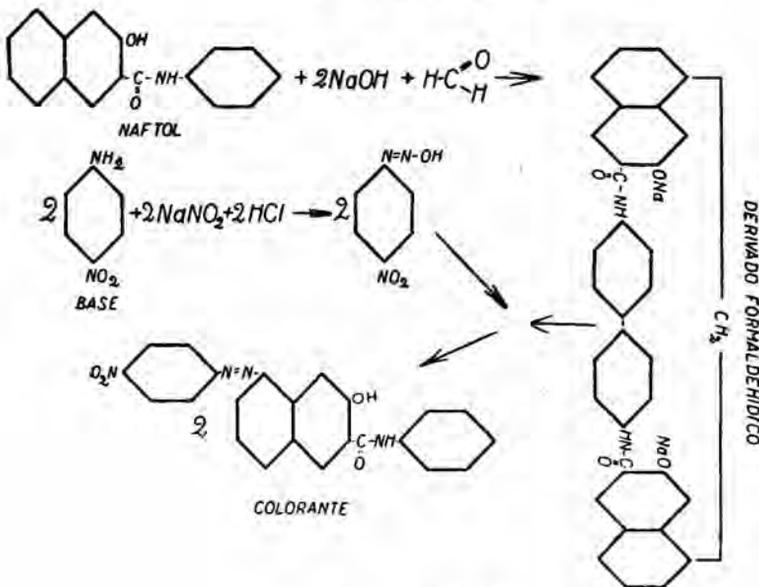


II. SALES COMPLEJAS



R = RADICAL DIAZONIO

PAPEL DEL FORMOL



Cuadro Nº 21

NAFTOLES Y BASES SOLIDAS EN ESTAMPACION

Desde su aparición los Naftoles y Bases han sido empleados para la estampación. El trabajo en este caso consistía en tratar la tela con el Naftolato, secarla, e imprimir después una pasta que contenía el diazoico, de manera que sólo los sitios impresos se desarrollaban; un lavado y jabonado eliminaba después el Naftol no fijado. Era esta una operación larga y sujeta a dar telas defectuosas en cuanto a ejecución.

Se buscó la posibilidad de simplificar este proceso.

Ya la BASF había tratado de obtener una mezcla estabilizada de beta-naftolato y paranitranilina sin llegar a un resultado práctico.

Cuando apareció el Naftol AS, la Griesheim Electron de nuevo estudió el problema y realizó en 1.915 la primera solución de éste bajo el nombre de Rápidos Sólidos; la IG, posteriormente, después de muchos estudios, lanzó en 1.930 los Rapidógenos que han tenido éxito y aceptación universal.

El problema que había que resolver puede enunciarse según Dieserens:

“Reunir en el seno de un color, el copulante AS con un compuesto susceptible de regenerar, en un momento dado, después de estampado sobre la fibra, sea el diazoico, sea la amina, de manera de poder formar el colorante azoico insoluble sobre la fibra por estampado en una sola operación”.

Para realizar la solución de este problema, tres principios han servido de base a los trabajos de los investigadores:

PRINCIPIO A.—Volver pasible un diazoico para poder asociarlo con el copulante AS en el mismo color, imprimir este color, regenerar el diazoico activo para provocar su copulación instantánea y formar así el colorante insoluble.

A esta realización pertenecen:

- 1)—Los Rápidos Sólidos — Mezclas de naftolatos y antidiazoatos.
- 2)—Los Rapidógenos — Mezclas de copulante AS y compuestos diazoaminados.
- 3)—Los Rapidazoles — Mezclas de naftolatos y diazosulfonatos.
- 4)—Los Fotorápidos — Mezclas de copulante AS y antidiazosulfonatos.
- 5)—Los Farmazoles — Soluciones de diazoicos estabilizados con copulantes AS en presencia de ácidos aminados derivados de la descomposición de proteínas.

PRINCIPIO B.—Emplear derivados solubles que regeneran la amina, la cual se diazota por medio de nitrato de sodio contenido en el color; después del estampado, este diazoico obtenido copula con el Naftolato presente en el color dando el colorante.

Este principio sirvió para la obtención de los: Cibágenos y Sandógenos.

PRINCIPIO C.—Partir de un colorante azoico ya formado, solubilizarlo por substitución del OH con un radical de propiedades solubilizantes; estampar este colorante solubilizado y por un tratamiento de

desarrollo eliminar el radical solubilizante, fijando así sobre la fibra el colorante primitivo.

Su realización práctica son los Neocotones.

A continuación vamos a pasar revista a estas diversas realizaciones explicándolas rápidamente.

PRINCIPIO A.—(Cuadro N^o 22).

COLORANTES RAPIDOS SOLIDOS.— Cuando hacemos reaccionar un álcali sobre una sal de diazoico, hay transformación por calentamiento del compuesto sin-diazotato copulable y activo en compuesto anti-diazotato que no copula.

Todas las aminas diazotadas no se prestan a esta operación, en general son más indicadas las de carácter menos básico, como las nitraminas o los derivados halogenados.

El anti-diazotato puede ser mezclado al Naftolato en polvo, impreso en pasta alcalina y vaporizado en presencia de vapores de ácido acético.

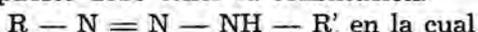
En presencia del ácido el anti-diazotato se transforma en el compuesto sin-diazotato que copula.

Existen dos clases de marcas de Rápidos Sólidos o similares y se diferencian por la letra H o S adjunta al nombre del colorante; esta letra indica que estos compuestos se descomponen menos rápidamente que los que no tienen esta distinción en las pastas de estampación, por la influencia de los agentes atmosféricos.

COLORANTES RAPIDOGENOS.—Si hacemos reaccionar un diazoico de carácter muy básico, con una amina estabilizadora de carácter básico atenuado, se forma un compuesto diazo-aminado el cual, en presencia de ácidos, regenera el compuesto de diazoico copulable (Cuadro N^o 22).

Las condiciones que deben llenar estos diazoicos se pueden expresar según Dieserens:

“Los diazo-aminoicos deben contener un derivado asimétrico con el grupo diazoico fijado sobre la amina que está combinada al Naftol, es decir, el compuesto debe tener la constitución:



R = Radical de la base copulable.

R' = Radical del estabilizador, y regenerar la sal de diazoico.

R — N = N — Cl y no R' — N = N — Cl.

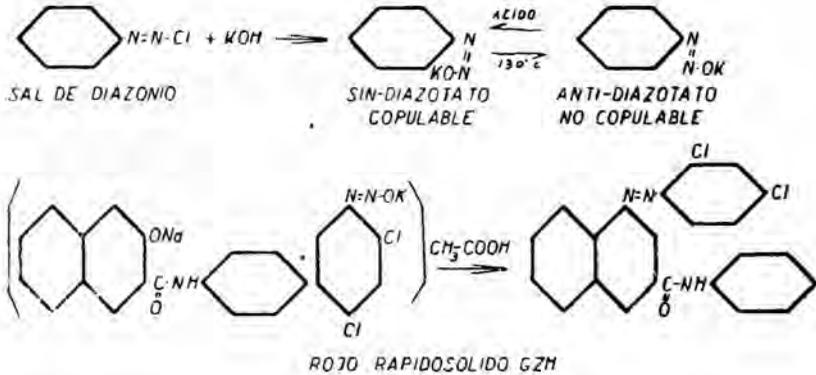
La elección de la base estabilizadora es también muy importante; debe ella conferir al compuesto diazo-aminado una cierta solubilidad y una estabilidad suficiente en solución alcalina”.

Se ha determinado, por otra parte (Bardach y Goldschmidt), que en la formación diazoaminada el grupo amino está siempre fijado al grupo más substituído por medio de grupos muy electronegativos (Halógeno o NO²), cualquiera que sea la molécula diazotada.

De aquí la deducción de que la amina estabilizadora debe ser de carácter básico atenuado y la diazotada francamente básica.

La solubilidad del complejo se obtiene empleando aminas que contienen grupos solubilizantes, sulfonados, carboxilados, sulfamidas, etc.

RAPIDOS SOLIDOS



RAPIDOGENOS

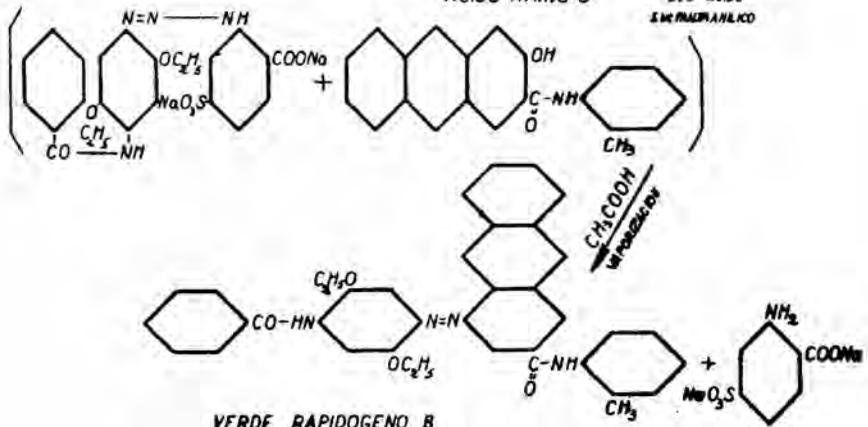
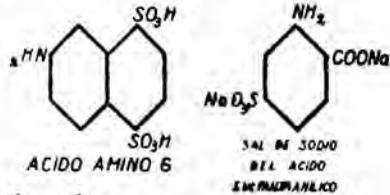
COMBINACION ESTABILIZADA

R-N=N-NH-R₁ QUE REGENERA R-N=N-Cl COPULABLE

R₁ AMINAS ESTABILIZADORAS :

CH₃-NH-CH₂-COOH SARCOSINA

CH₃-NH-CH₂-O-SO₂-Na MONO-METILAMINA
FORMALDEHIDO-BISULFITO
DE SODIO



Cuadro Nº 22

Las más empleadas son:
 La Sarcosina, el monometil-formaldehido-bisulfito de sodio
 La Metil-aurina
 La Sal de sodio del ácido sulfantranílico
 El Acido-amino G (1-amino-2-5-disulfónico).

E. Sack en su conferencia de 1.939 estableció un cuadro en el cual ilustra las aminas apropiadas para la formación de Rápidos Sólidos y Rapidógenos. Las del cuadro inferior sirven para los primeros, y las del cuadro superior para los segundos.

CUADRO DE E. SACK

RAPIDO SOLIDOS	Dianisidina Tolidina Benzidina 6-Nitro-p-Cresidina 4-Clor-o-Toluidina p-Clor-o-Anisidina 5-Clor-o-Toluidina	RAPIDOGENOS
	5-Nitro-o-Toluidina Dicloranilina m-Nitro-p-Toluidina m-Nitranilina p-Nitranilina o-Nitranilina p-Clor-o-Nitranilina	

Los rapidógenos han recibido una acogida entusiasta de todos los estampadores, no sólo por sus bellos colores, sino también porque pueden emplearse en asociación con el Negro de Anilina y los Indigoles, permitiendo así la obtención de una serie de combinaciones e iluminaciones de muy bello efecto.

El único inconveniente de estos productos era la necesidad de la presencia de vapores ácidos en el vaporizador, que acarrea un desgaste rápido de los aparatos.

Este problema también viene a encontrar su solución bajo la forma de los desarrolladores para Rapidógenos N y NN en 1.939; el primero fue la Dietiloxietilamina y el segundo el mismo cuerpo con adición de Ludigol (ácido m-Nitrobencensulfónico sal de sodio) y lactato de calcio.

El primero de los dos cuerpos, que sirve principalmente para el desarrollo de las estampaciones con Rapidógenos solos, en vez del segundo, se recomienda para el desarrollo de los Rapidógenos estampados al lado de colorantes de cuba.

La adición de estos cuerpos a las pastas de estampación de los Rapidógenos permite un desarrollo en vapor neutro sin necesidad de ácido.

El único inconveniente que tienen es el de no ser empleables para todas las marcas.

COLORANTES RAPIDAZOLES.—Si tratamos ciertas sales de diazonio con sulfito de sodio en solución alcalina, obtenemos los diazo-sulfonatos, que no copulan con el Naftolato.

La descomposición del diazo-sulfonato se logra por solo una

elevación de temperatura, es decir, sin necesidad de ácido, ventaja muy grande.

La que se ha prestado fácilmente a la realización práctica de este método, es la de Azul Variamina B, dando con el Naftol AS el Azul Rapidozol IB, y en mezcla con Naftol AS y AS-G, el Negro Rapidozol B.

COLORANTES FOTORAPIDOS.—Sobre el mismo principio se basan estos colorantes de St. Denis, empleando una mezcla de Naftol AS o derivado, y un diazo-sulfonato derivado de una amina que no contiene grupos solubilizantes.

El desarrollo del colorante se efectúa a la luz solar o a la luz de una lámpara de mercurio en 3-4 minutos.

Presentan la ventaja de no necesitar ácido para su desarrollo, ni tampoco vaporización, si la realización práctica del desarrollo por alumbrado o sol es fácil.

COLORANTES FARMAZOLES.—Estos colorantes son soluciones de diazoicos estabilizados y de copulantes AS en presencia de ácidos aminados obtenidos por degradación de las proteínas. El desarrollo se efectúa, como para los Rapidógenos, en presencia de vapores de ácido acético.

PRINCIPIO B.—(Cuadro N^o 23).

Este procedimiento ha sido aplicado por las casas de colorantes Ciba, Sandoz y Geigy para la realización de sus Cibágenos, Momentógenos y Tinógenos.

Según parece, a la base de estos productos se encuentran las nitraminas, las cuales dan sales alcalinas solubles en agua.

Estos nitraminatos se descomponen en medio ácido y como al mismo tiempo forman nitrito de sodio, éste sirve de nitrificante.

La pasta de estampación se compone de Naftolato, nitraminato de una base y nitrito de sodio; el desarrollo se efectúa por un paso por ácido clorhídrico diluido, la amina regenerada se diazota y reacciona con el Naftolato en un baño de acetato de sodio posterior.

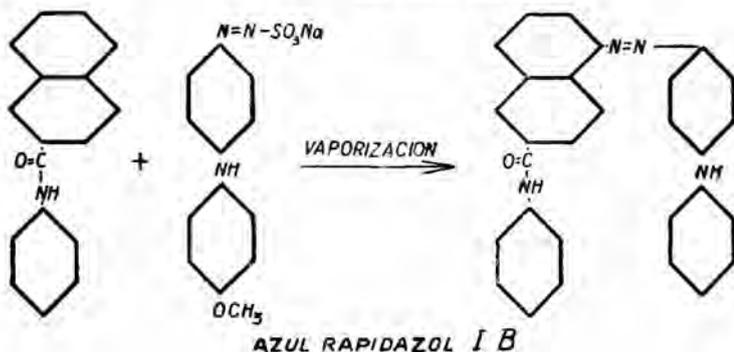
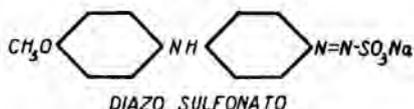
En vez de nitraminatos las patentes de Ciba recomiendan también sus isómeros, las aril-nitroso-hidroxilaminas, que dan sales alcalinas estables.

PRINCIPIO C.—(Cuadro N^o 23).

Este método de obtención de colorantes azoicos por estampación es muy nuevo; la primera comunicación salida al mercado acerca de los Neocotones de la Ciba es solo de fines de 1.938.

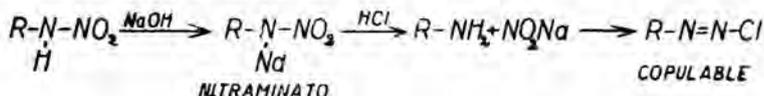
Según las patentes de Ciba son estos colorantes azoicos insolubles completamente formados, transformados en derivados solubles por acción de agentes acilantes que poseen, además del grupo acilante, un grupo que confiere solubilidad, como el sulfocloruro del ácido benzóico, que parece transformarse en el medio pirídico en el cual se lo aplica, en cloruro carboxílico del ácido sulfobenzóico, de manera que aplicado al colorante azoico se forman ésteres carboxílicos solubles.

RAPIDAZOLES

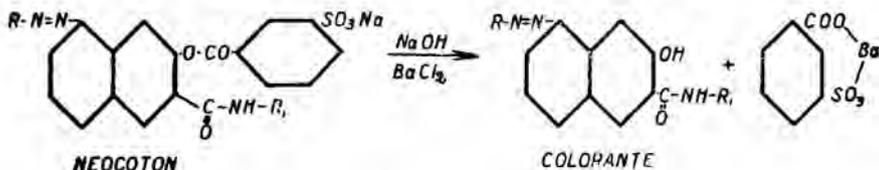
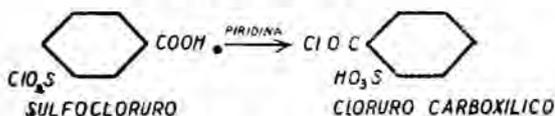


CIBAGENOS—SANDOGENOS

FORMACION DE LA BASE DIAZOTADA:



NEOCOTONES



Cuadro N° 23

Estos ésteres carboxílicos se hidrolizan con facilidad en medio alcalino y se evita que corra el colorante por adición del cloruro de bario, que forma la sal de bario del sulfonato insoluble que se disocia sobre la fibra.



Con esta clase de colorantes, completamente nueva, terminamos la revista de los adelantos realizados en el ramo de los colorantes azoicos insolubles.

Vemos que la aparición de unos productos nuevos no ha provocado un estacionamiento debido al resultado obtenido, sino que más bien ha inducido a nuevas investigaciones; se debe eso también a que la casa que saca un producto no patenta únicamente el modo de fabricación exacto sino también toda serie de fabricaciones secundarias que se han podido presentar durante la investigación, a fin de cerrar el paso al competidor e impedirle fabricar estos cuerpos por otro método. El competidor, por su parte, cuando aparece un nuevo producto lo analiza, estudia todas las patentes relacionadas para ver si no hay camino libre, investiga después siguiendo la idea general expuesta y busca otras vías posibles y en su investigación encuentra nuevos productos que por perfeccionamiento pueden servir para el mismo fin.

NEGRO DE ANILINA

Cuando oxidamos la anilina en medio ácido, se obtienen productos de color que varían del verde oscuro al negro.

Una parte de estos últimos forman el Negro de Anilina (Cuadro N^o 24).

Estos cuerpos son insolubles en agua, de manera que deben ser formados sobre la fibra misma.

En general para la obtención de este negro se trata la fibra con una mezcla de sales de anilina y un oxidante susceptible de provocar la formación del negro.

La primera vez que se aplicó este método de teñir fue en 1.834 por Runge para la obtención de productos coloreados; en 1.860 Willm fue el primero en obtener verdes oscuros sobre algodón; este mismo año fue descubierta la acción catalizadora del cobre, y en 1.876 la del vanadio.

Los métodos de aplicación del Negro de Anilina se han desarrollado independientemente de los estudios de su constitución.

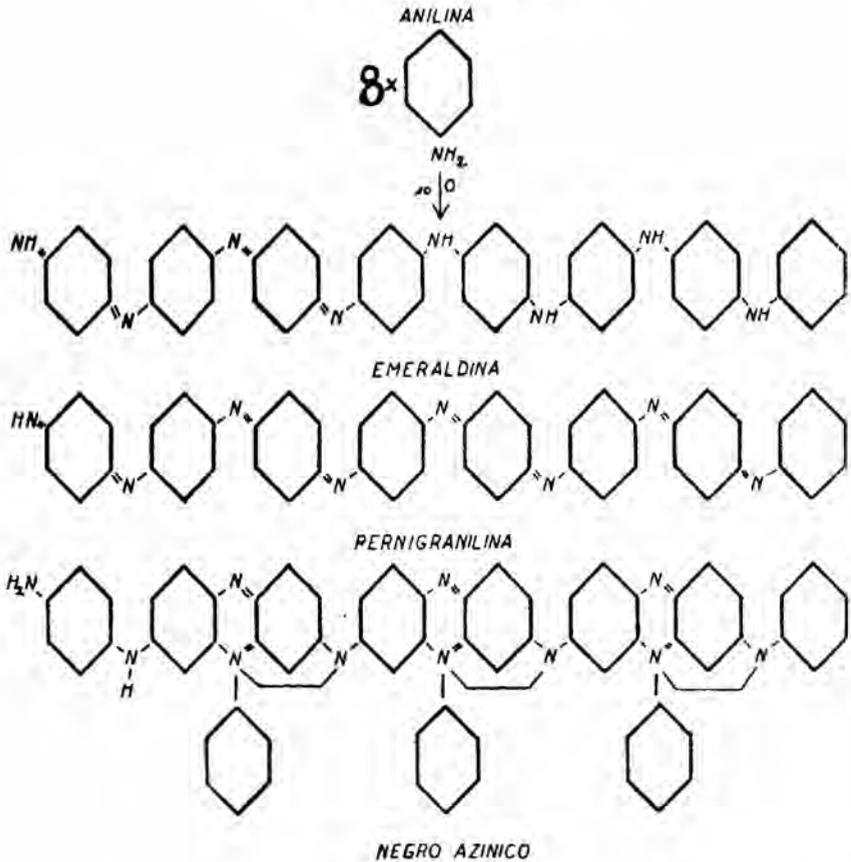
Hoy día se distinguen tres modos de obtención del Negro de Anilina:

1)—**NEGROS DE OXIDACION.**—Los más viejos conocidos (Rungen, Calvert, Frietsche, Hoffman) y perfeccionados en su modo de aplicación por los trabajos de Loeth, Witz y Lightfoot.

Se trata la fibra con una mezcla de clorhidrato de anilina y clorato de potasio, con adición como catalizadores, de sales de cobre, hierro y principalmente de vanadio, se exprime, seca y hace pasar a través de una cámara húmeda a 30-35^o C y después se pasa por un baño de bicromato de potasio a 70^o C.

2)—**EL NEGRO VAPOR.**—Encontrado por Cordillo en 1.863, quien empleó el ferrocianuro de potasio en el mismo baño que para el precedente y obtuvo un negro por vaporización de 2-3 minutos a 95-100^o C.

NEGRO DE ANILINA



Cuadro N^o 24

3)—**EL NEGRO EN UN SOLO BAÑO.**—Consiste en tratar primero el género en un baño que contiene la anilina y ácidos clorhídrico y sulfúrico, adicionando después bicromato y calentando a 70° C.

Todos estos negros se ponen verdes con el tiempo bajo la influencia de ácidos y reductores. Se ha podido corregir este defecto por una segunda oxidación en presencia de un poco de sal de anilina o por adición de catalizadores, o adición de productos que compensan el viraje del negro; son estos en general cuerpos que forman pardos durante la oxidación de la anilina y compensan así el color verde que aparece; los principales cuerpos usados son la parafenilen-diamina y el amino-azo y el azo-benceno.

También se ha tratado de restar la debilitación de la fibra por el Negro de Anilina, sea por disminución de las proporciones de sustancias ácidas o por reemplazo de una parte del ácido clorhí-

drico necesario por medio de un ácido orgánico; también aumentando la cantidad de ferrocianuro de potasio con el fin de combinar el ácido clorhídrico liberado como cloruro de potasio, y por adición de materias que juegan el papel de retardantes que reducen la acción del ácido sobre la fibra, y son más oxidables que ésta.

Los cuerpos más indicados son la hidroazina y la glucosa o sales minerales como fosfitos, sulfitos, etc.

A pesar de todos los métodos estudiados no se ha podido rebajar a menos de 10 % el debilitamiento de la fibra durante la formación del negro de anilina.

Hoy día la constitución de este cuerpo no presenta ya ninguna incógnita; se debe esto a los trabajos de Willstaeter y Green.

Durante la oxidación se forma una cadena indámica, poco estable, de 8 moléculas de anilina, y que corresponde al negro que puede enverdecer; este cuerpo se transforma en negro no verdizable por oxidación en presencia de un exceso de anilina, y eso por fijación de anilina sobre los núcleos quinónicos y formación de un negro acilamínico el cual por ciclización da el negro azínico que no enverdece.

El negro de anilina goza siempre de grande aceptación, principalmente entre los estampadores; permite obtener efectos coloreados sobre fondo negro por el método de reservas, es decir, aplicación de un colorante adicionado de un producto químico de carácter básico, sobre un fondo preparado en mezcla de negro de anilina, antes de la oxidación, o sobre fondo blanco, de manera que en los sitios de aplicación no se desarrolla el negro de anilina, dejando aparecer el color estampado.

La aparición de los Naftoles, Rapidógenos, Rápido-sólidos, Indigosoles, permitió aumentar en gran manera la obtención de estos artículos que se producían antes con colorantes básicos, al cromo, de cuba, al azufre y substantivos.

COLORANTES DE CUBA

Pertencen a este grupo colorantes insolubles en el agua y sin afinidad para la fibra, pero que pueden ser transformados en derivados solubles y con afinidad para la fibra por medio de soda cáustica e hidrosulfito de sodio (Cuadro N^o 25).

El más viejo colorante de esta clase es el Indigo que hasta 1.871 era sólo extraído de la Indigofera Tinctoriam. Desde 1.897, fecha de la introducción en el mercado del indigo sintético, el cultivo de indigo natural bajó a 1/5 de su importancia anterior.

Existen unos treinta procesos para la fabricación sintética del indigo; algunos, muy sencillos, han sido abandonados porque era muy difícil fabricar los productos intermediarios necesarios; así, en la síntesis de la BASF de Naussmann, esta casa gastó diez años y una suma importante para preparar el fenil-glicocol-orto-carboxilado necesario para dicha síntesis.

De un interés excepcional es la síntesis de Sandmeyer-Geigy a partir de cloral, anilina y clorhidrato de hidroxalamina; igual interés posee la síntesis a partir de anilina, sulfuro de carbono y cianuro; ambas

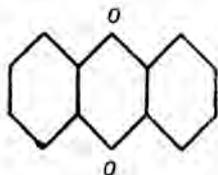
síntesis conducen a la isatina que, además de dar el índigo, sirve para la fabricación de otros colorantes: indigoides.

Después de la síntesis del índigo, vinieron rápidamente los productos de sustitución del índigo y los indigoides, que son índigo en el cual los grupos NH han sido reemplazados por S y CO principalmente, dando así derivados de Tioíndigo y de la Indirubina.

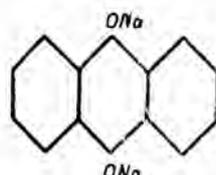
En 1901 Böhn, calentando la beta-amino-antraquinona con KOH a 200-250° C en presencia de un poco de nitrato, obtuvo un colorante de cuba que teñía en azul el algodón. Fue este el principio de la serie de colorantes de cuba antraquinónicos, más conocidos hoy bajo el nombre de Indantrenos.

Este primer colorante obtenido tenía un defecto: no era sólido al blanqueo con cloro, pero este mal fue rápidamente corregido por la transformación en producto halogenado que resiste de una manera perfecta esta prueba.

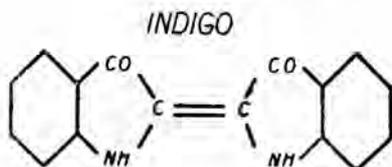
COLORANTES DE CUBA



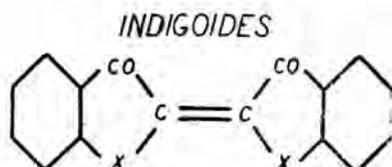
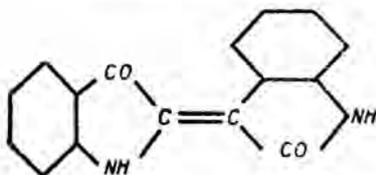
COLORANTE INSOLUBLE



SAL DEL LEUCODERIVADO SOLUBLE

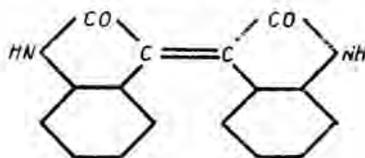


INDIRUBINA



X = NH, S, O, CO, -HH-, CO-, Se.

ISO-INDIGO



Cuadro N° 25

A estos derivados del Indantreno se adicionaron pronto de-

rivados de otra clase de cuerpos antraquinónicos, de manera que hoy día los llamados Indanthrenos del comercio comprenden, además de los Indigoides, colorantes derivados (Cuadro N^o 26):

- 1^o)—del Indanthreno propiamente dicho,
- 2^o)—del Flavanthreno,
- 3^o)—de la Piranthrona,
- 4^o)—de la Benzanthrona,
- 5^o)—de la Anthraquinon-imina (grupo de los Algoles),
- 6^o)—de la Anthraquinon-acridona.

Una realización muy apreciada ha sido la producción del Verde Jade Caledon de la Scottish Dyes o sea la 2-2'-dimetoxi-benzanthrona, permitiendo así cubrir una falta que se hacía sentir en estos colorantes.

En la serie de los Indigoides no se puede pasar sin mencionar el Pardo Ciba G y el Verde Brillante Indanthreno 4G.

Los colorantes de cuba se aplican en tintura según uno de los métodos siguientes:

- P N (Proceso Normal). Empleado para la mayoría de estos colorantes. Reducción y tintura en caliente en medio muy alcalino.
- P C (Proceso Caliente). Reducción, tintura en baño caliente menos alcalino.
- P F (Proceso Frío). Reducción en caliente pero tintura en frío.
- C M (Cuba Madre). Reducción en baño concentrado de soda cáustica e hidrosulfito. Tintura en baño normalmente alcalino.

Desde el principio se ha buscado un método para evitar, especialmente en tonos claros, la necesidad de reducción del colorante. De aquí nacieron primero los métodos de Foulardaje y después los conocidos bajo el nombre de "Pad-Steam" y "Multilapp" de la Dupont, el "Abbot Cox" y los métodos de "Cuba Acida" y "Cuba Madre".

Consisten estos métodos, en general, en aplicar el colorante insoluble disperso a la tela directamente y reducir después en presencia de soda cáustica e hidrosulfito para fijarlo.

Otro problema que se presentaba con frecuencia era la dificultad de igualación de algunos de estos colorantes.

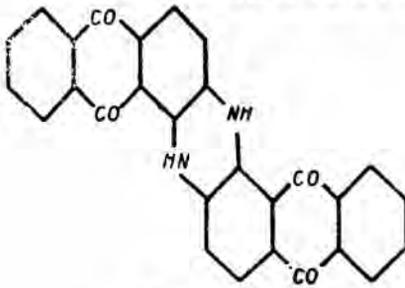
Las investigaciones en este ramo han dado como resultado la aparición de productos auxiliares (de tintura) que adicionados a los baños de tintura, retardan la subida del colorante y permiten así obtener tinturas bien unidas.

Entre estos productos hay que citar las lejías sulfíticas de la extracción de la celulosa (Unisol de Francolor) y productos de condensación formólica (Tibalene ED de Francolor) que poseen además un poder dispersante que impide la precipitación de los colorantes sensibles a la dureza del agua.

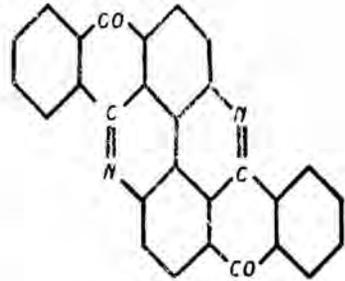
También hay que mencionar el sulfato de lauryl-piridino (Repellat de Böhme) y su neutralizante el Amandol.

Otro producto muy conocido es el Peregál O a base de óxido de metileno condensado.

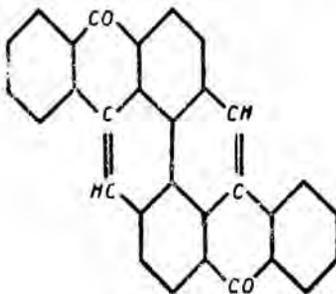
COLORANTES DE CUBA



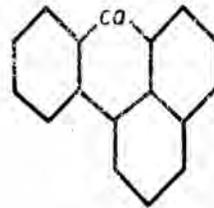
INDANTRENO



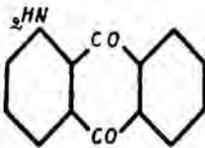
FLAVANTRENO



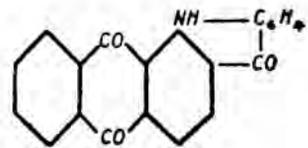
PIRANTRONA



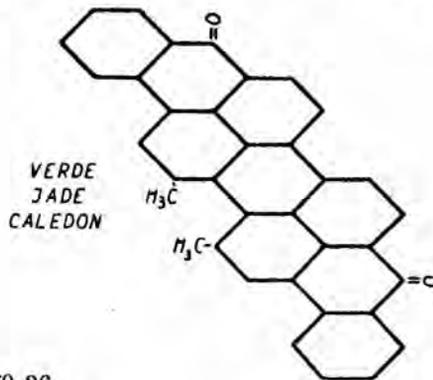
BENZANTRONA



ANTRAQUINON-AMINA



ANTRAQUINON-ACRIDONA



VERDE
JADE
CALEDON

Cuadro N^o 26

Desde su aparición los colorantes de cuba han sido empleados en estampación. En este caso el rendimiento en general depende de la en estampación. En este caso el rendimiento, en general, depende de la mógena del color de estampado, una penetración mejor y una fijación sin defectos.

Hoy día las casas de colorantes ponen a la disposición de los estampadores, colorantes en pasta o en polvo denominados Suprafix (IG), Imprapast o polvo (Francolor), Ultrafix (Sandoz), Micropastas o polvo (Ciba), que responden a las exigencias de los estampadores.

Como productos dispersantes en estas pastas se han usado bases pirídicas, betaina, cholina.

También ha sido aprovechada la propiedad hidrotópica de ciertos cuerpos; es decir la facultad de solubilizar por su presencia cuerpos por sí insolubles.

En este caso concreto, los que presentan el mayor interés son las sales de los ácidos benzoico, salicílico, silvínico etc.

Los colorantes de cuba por sus resistencias sobresalientes al lavado y a la luz han conquistado un puesto que sólo les pueden competir en ciertos ramos del estampado, los Rapidógenos y los Indigsoles que son, después de los primeros, una de las más bellas realizaciones de los últimos años.

LOS INDIGOSOLES

En 1921 Bader, tratando el Leuco Indigo con ácido cloro-sulfónico según el método de Verley, obtuvo la sal de sodio del éster disulfúrico del Leuco Indigo.

En poco tiempo le siguieron los ésteres de los indigoides y colorantes de cuba antraquinónicos, gracias a los trabajos de Durand & Huguenin.

Estos nuevos derivados fueron llamados Indigsoles (Cuadro Nº 27).

La introducción del grupo sulfónico en la molécula del Leuco derivado produce la solubilización del colorante, que posee al mismo tiempo la substantividad del leucoderivado, aunque en menor grado.

Por oxidación, por medio de nitrito o de cloruro férrico, el Indigosol regenera el colorante de cuba del cual es derivado, y que presenta exactamente las mismas resistencias que él (Zuber-Teintex).

Un poco más tarde, en 1924, la Scottish Dyes Ltd., lanzó al mercado una serie análoga de colorantes bajo el nombre de Soledon; son ellos también ésteres sulfónicos como los indigsoles obtenidos por un método diferente al de Bader.

Los Indigsoles y Soledones presentan hoy día una gama de unos 30 colorantes que responden en gran parte a las necesidades de los estampadores.

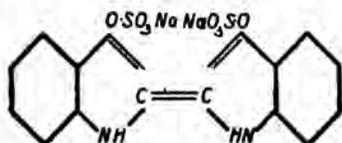
En 1932 apareció en el mercado, después de años de esfuerzos, el Indigosol del Azul Indanthreno BC, que es una sal de potasio en vez de una sal de sodio y más complicada su fabricación.

Es en el campo del estampado donde los Indigsoles han tenido el mayor éxito, y por su facilidad de asociación a los colorantes al

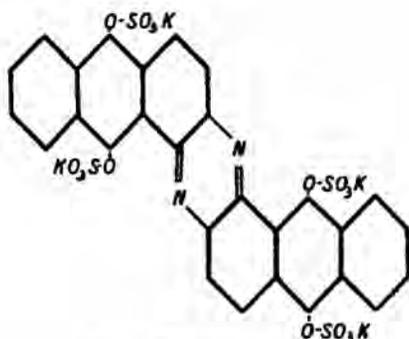
mordiente, los Rápidos-Sólidos, y Rapidógenos, como también los colorantes de cuba, han permitido la creación de nuevos artículos.

En los últimos años se ha podido mejorar la solubilidad de estos productos, de una parte por adaptación de solventes apropiados y de otra por introducción en la pasta de estampado de productos como el mono-bezilsulfanilato de sodio (Sal Solvente).

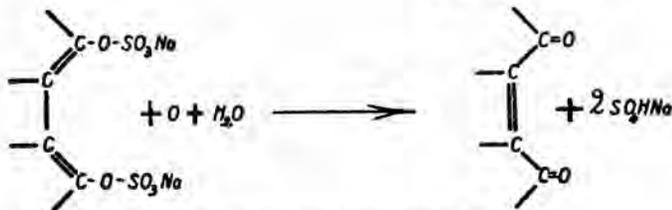
INDIGOSOLES



INDIGOSOL O



AZUL INDIGOSOL IBC



REACCION DE REGENERACION

DERIVACION DE LOS INDIGOSOLES:

DEL INDIGO : O	DE LOS HELINDONES : H
DE LOS ALGOLES : A	DEL INDANTRENO : I
DEL TIOINDIGO : T	

Cuadro Nº 27

En el campo de la tintura los Indigosoles y Soledones no han reemplazado a los colorantes de cuba, por su precio de costo en general superior y su menor sustentividad; pero han encontrado una aplicación muy interesante en la coloración de la viscosa en la masa de hilandería según el procedimiento Dosne (Strascolor en Strasburgo (CTA).

Para la aplicación sobre fibras animales como lana y seda, los Indigsoles han encontrado ciertas dificultades, pero los Indigsoles O y OR presentan un interés muy grande para obtener tonos azul marino para lana destinada a vestidos para militares, que responden a las altas exigencias de las Intendencias del ramo.

Como todos los Indigsoles no poseen la misma substantividad y la misma facilidad de oxidación, no se pueden aplicar en mezclas de un modo arbitrario, en tintura; esa cuestión es de menor importancia en el estampado.

Para el desarrollo de los Indigsoles se puede proceder sea por medio de un baño de desarrollo (Desarrollo húmedo), sea durante la vaporización (Vaporización con desarrollo).

El desarrollo húmedo se puede efectuar según uno de los métodos siguientes, dependiente del artículo que se produce, de las posibilidades mecánicas y de la oxidabilidad del Indigsol.

- a) Procedimiento con bicromato
- b) " " cromato
- c) " " nitrito de sodio
- d) " " nitrito férrico
- e) " " sulfato de cobre

Consisten siempre ellos en estampar el Indigsol, a veces en presencia del oxidante, y desarrollarlo después en un baño ácido, o si el oxidante no está asociado al colorante en la pasta, desarrollarlo en un baño que contenga el oxidante y un ácido mineral u orgánico en ciertos casos.

Cuando el Indigsol es asociado a otros colorantes en estampación, se prefiere recurrir al método de desarrollo en vaporización, que se puede efectuar según uno de los cuatro procedimientos siguientes:

- a) Método con clorato de sodio y sulfocianuro
- b) " " " " sodio y tartrato de etilo (Developsol D)
- c) " " " " amonio sin generador de ácido
- d) " " " " aluminio.

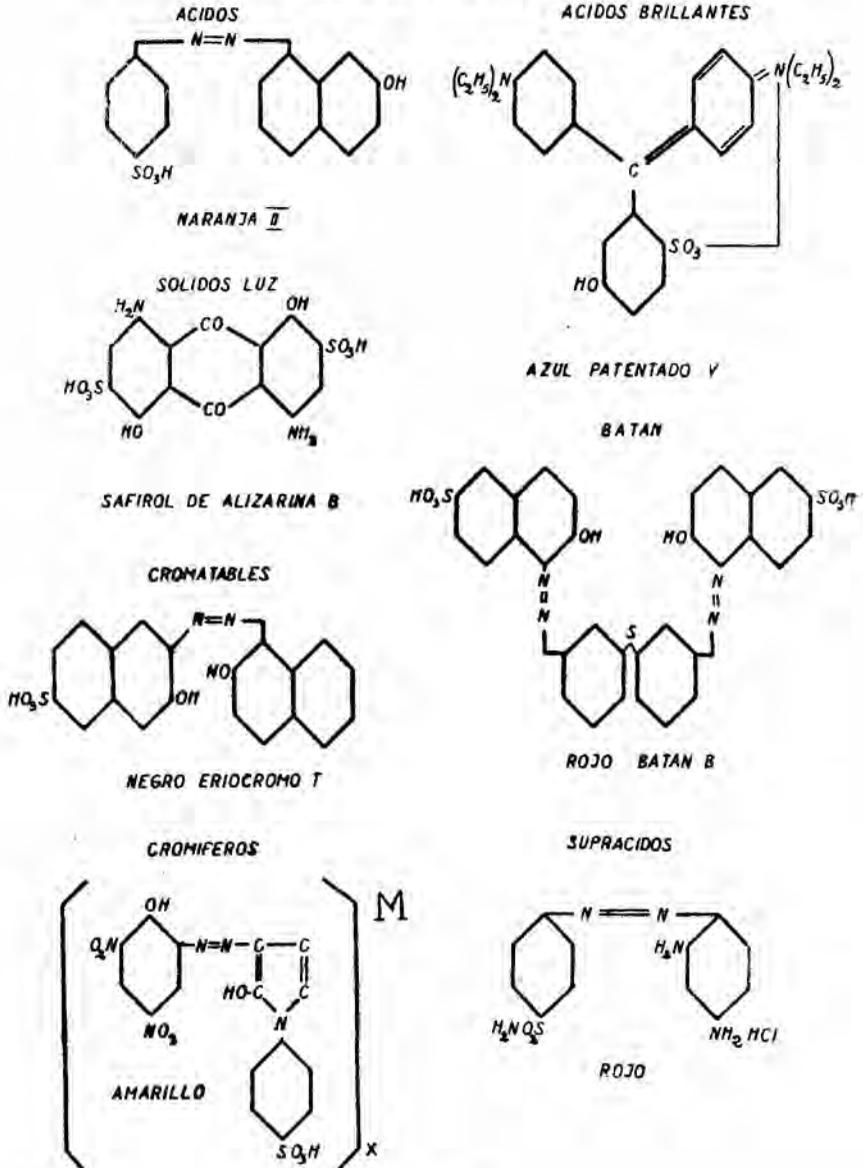
Los Indigsoles han recibido una acogida entusiasta de los estampadores; se debe éste éxito en primer lugar a la simplicidad relativa de sus aplicaciones, la multiplicidad de realizaciones nuevas que permiten, y las notables propiedades de resistencia de estos cuerpos.

COLORANTES PARA LANA

Los colorantes ácidos empleados para la tintura de las fibras animales son en general sales alcalinas de compuestos mono-di- y poli-azoicos sulfonados o carboxilados, a los cuales con el tiempo se unieron derivados del xanteno, de la quinoleína, de la pirazolona, del di- y tri-fenilmetano y de la serie de la antraquinona (Cuadro N° 28).

Además de estos colorantes aplicados en baño ácido, aparecieron los colorantes susceptibles de ser tratados por medio de sales metálicas, bicromatos principalmente, para mejorar las resistencias y los colorantes metalíferos, realización más reciente en este campo, como también colorantes que se aplican sobre lana tratada con sales metálicas.

COLORANTES PARA LANA



Cuadro N° 28

El primer colorante ácido es el tri-nitro-fenol o ácido pícrico o melinita, descubierto por Wulfe en 1.771, lo que hace que este cuerpo sea el primer colorante artificial conocido.

Su derivado de reducción, tratado con cianuro de potasio, dió el ácido isopurpúrico usado como Granate Soluble.

Antes del descubrimiento de colorantes artificiales la lana se teñía principalmente con cuerpos obtenidos de vegetales y animales como la Alizarina obtenida de la Rubia Tinctorum, el Indigo, el Amarillo Indio o Euxantona extraída de la orina de vacas de Bengalia, el Extracto de Campeche para los negros y la Cochinilla del Cocus Cacti Mexicano, para sólo citar los principales, y que eran aplicados en general sobre mordientes metálicos.

Los colorantes para lana como lo indicamos más arriba, se aplican de diferentes maneras:

- a) Colorantes Acidos: Tintura en presencia de ácido sulfúrico o acético y sulfato de sodio.
- b) " al Cromo: Tintura en presencia de ácido sulfúrico y sulfato de sodio.

- 1) Sobre lana tratada con bicromato de sodio antes de tintura.
- 2) Con un tratamiento posterior con bicromatos.
- 3) Método metacromo que consiste en aplicar una sal de cromo y el colorante al mismo tiempo.

- d) Colorantes Cromíferos: El colorante contiene el cromo y da directamente su color definitivo, por tintura en baño fuertemente ácido.

Una selección cuidadosa de los compuestos que iban apareciendo permitió la clasificación de los colorantes ácidos en diversas clases según sus resistencias al lavado, a la luz y al batán, de manera que hoy día la selección de estos colorantes comprende la siguiente clasificación: selección de colorantes ácidos comprende la siguiente clasificación:

COLORANTES ACIDOS: Los más numerosos y los más importantes para la tintura de la lana. Sus principales ventajas consisten en la simplicidad de aplicación y el precio económico. Solideces generales medias.

COLORANTES ACIDOS BRILLANTES: Son colorantes de muy buena igualación, de resistencia media, de precio de costo bajo y de gran vivacidad.

COLORANTES SOLIDOS LUZ O ACIDOS LUZ: Se distinguen por una buena resistencia a la luz y buenas solideces generales.

COLORANTES SUPRACIDOS O SUPRANOLES: Reunen, en general, estos colorantes una buena solidez a la luz, con una buena solidez al lavado y al agua de mar. Este grupo presenta además el interés de haber sido la base del descubrimiento de la sulfanilamida.

COLORANTES BATAN: Caracterizados por su solidez al lavado, su vivacidad y su resistencia a un batán liviano. Principalmente destinados a la tintura de lana virgen.

Todos estos colorantes no permiten realizar resistencias sobresalientes necesarias para ciertos artículos.

Después de la síntesis de la Alizarina se pudieron establecer

las condiciones que debe llenar un colorante antraquinónico para poder ser aplicado sobre mordiente metálico. Liebermann y Kostaniecki determinaron que sólo oxi-antraquinonas con dos hidroxilos vecinos poseen esta propiedad.

De aquí nacieron los colorantes para lana mordentada antes de tintura, con bicromato en presencia de un reductor o con sales de aluminio, y llamados con más o menos exactitud colorantes de alizarina o de antraceno.

La aplicación de estos colorantes presentaba un cierto inconveniente por la necesidad de mordentar la lana y después teñirla, operaciones que duran cierto tiempo y si son conducidas sin suficiente cuidado producen daños en la lana.

Las investigaciones dirigidas en el sentido de simplificar este método de formación de lacas sólidas, dio como resultado la creación de los colorantes al cromo ácido y colorantes metacromo, entre los cuales los Eriocromos de Geigy fueron los primeros.

La aplicación de los colorantes al cromo ácido es la siguiente:

Primero se tiñe la lana como de costumbre para los colorantes ácidos y una vez el colorante bien agotado, se trata la lana teñida con una cantidad de bicromato equivalente en peso a la mitad del colorante usado, y por una ebullición de 30-45 minutos se desarrolla y fija el color.

Una simplificación posterior del cromatado, ha sido la aplicación del proceso metacromo que consiste en aplicar al mismo tiempo el colorante y el cromo, este último bajo la forma de un bicromato fácilmente disociable, o una mezcla de un bicromato alcalino y sal de amonio (sulfato), como el mordiente Metacromo de la IG o un oxalato doble de cromo y sodio, como el Eriocromal de Geigy.

La explicación química de este proceso es la de que al principio de la tintura, cuando la temperatura no es todavía muy alta, no hay disociación de la sal de cromo, gradualmente el calor va subiendo y por la eliminación del amoniaco la acidez del baño aumenta hasta llegar a las condiciones favorables para la formación de la laca; ya en este momento todo el colorante se encuentra fijado y el color se desarrolla normalmente.

En caso de sales dobles de oxalato, la disociación lenta de ellas permite la fijación del colorante antes que empiece el mordentado.

La I. C. I. emplea un Mordiente Solocromo que contiene una sal de bicromato, una sal de amonio y además una base de amonio cuaternario substituída con resto de elevado peso molecular como p. e. j. bromuro de cetil-trimetil-amonio.

El método Metacromo no se puede aplicar a todos los colorantes al cromo; solo por empirismo se han podido clasificar aquellos a los cuales conviene; por eso este ramo de la cuestión está todavía en estudio y es muy poco aplicado.

Tampoco todos los colorantes al cromo se prestan para la tintura en pieza, por dar con mucha dificultad tinturas unidas y sin manchas.

Por analogía con otros casos ya mencionados, se presentó aquí también la idea de simplificar el modo de aplicación de los colorantes al cromo.

La idea directiva fue:

"Fabricar un colorante que contenga el metal necesario en estado de complejo soluble con el colorante y que bajo la influencia de la temperatura y del ácido del baño de tintura, regenere el cromo y fije directamente una laca sobre la fibra".

Esta idea recibió su realización práctica en 1.915, cuando la Ciba tomó su primera patente de colorantes metalizados complejos, y que hoy día se conocen bajo el nombre de Neolanes (Ciba), Inochrome (Francolor), Calcofast (Calco), Palatin Sólidos (IG), etc.

Hoy día ya la constitución química de estos productos ha sido bastante esclarecida, como también explicado el proceso de su fijación; en la práctica han tenido aplicación complejos de Cr, Cu y Fe; son ellos en general mono y poli-azoicos.

El inconveniente de estos colorantes es el de que necesitan para su tintura una concentración bastante elevada en ácido sulfúrico de 8 % en vez del máximo de 4 % para las otras clases de colorantes para lana; esta concentración en ácidos es a veces dañina para los aparatos de madera usados para tintura, de modo que deben usarse aparatos fabricados con metales antrácidos, lo que representa una inversión alta.

Las fábricas de colorantes han buscado un modo de reducir la cantidad de ácidos necesarios y han sacado al mercado productos auxiliares que permiten rebajar a 4 % el ácido sulfúrico; se conocen estos productos bajo el nombre de Sal Neolan II, Sal Inochromo, Sal Palatina, Sólido O, etc., y consisten en derivados de amidas grasas o en productos resultantes de la acción del óxido etileno sobre alcohol dodecílico.

Las investigaciones relacionadas con la lana no han sido sólo difigidas hacia el descubrimiento de nuevos colorantes.

Así, tenemos que mencionar el nuevo método de tintura elaborado por la I. C. I. que consiste en teñir esta fibra a una temperatura de 60° C con agitación del baño por medio de aire o por medio mecánico.

Además, el proceso de acetilación de la lana por medio de ácido acético glacial y anhídrido acético en presencia de monohidrato de ácido sulfúrico, permite obtener una lana que no se deja teñir, de manera que mezclándola con lana ordinaria se pueden obtener efectos blancos sobre fondo coloreado en tintura.

La aparición del Lanital y del Aralac, lanas artificiales de caseína, la primera italiana, la segunda americana, han necesitado la selección de colorantes ácidos aplicables a estas fibras.

Por otra parte también están en boga las mezclas de lana con algodón, seda o viscosa; en este campo, después de una serie de estudios, se han obtenido productos que permiten teñir las fibras vegetales con colorantes directos sin que estos manchen la lana, por simple adición al baño de tintura, de productos apropiados. Son estos, en general, tiofenoles o ácidos alcoil-naftalensulfónicos como el Katanol WRL, la Depsolina RL, el Albatex WS.

En el caso de los colorantes para lana podemos observar los múltiples problemas que han tenido que resolver las firmas de materias colorantes para dar satisfacción a las exigencias de los tintoreros; el campo está lejos de ser agotado y con seguridad en los años venideros veremos aparecer sea nuevas clases de colorantes, sea productos destinados a simplificar su aplicación.

COLORANTES PARA RAYON ACETATO

El primer descubrimiento del acetato de celulosa se debe a Schutzenberger en 1.869, pero se necesitaron unos 30 años de estudio para llegar a obtener el rayón, fibra que hoy día toma más y más importancia (Cuadro N^o 29).

Se debe esto último a que esta fibra es de brillo muy bello, de elasticidad muy grande y tiene la ventaja sobre la viscosa de no perder resistencia cuando es mojada; es poco permeable al agua y no se arruga fácilmente.

La diferencia entre la viscosa y el acetato consiste en que la primera es celulosa regenerada mientras que la segunda, tal como lo indica su nombre, es un acetato de celulosa, principalmente un diacetato soluble en acetona.

Debido a su constitución, el rayón acetato tiene propiedades tintoriales diferentes a la viscosa, de manera que los colorantes usados para esta fibra no son aplicables sobre el acetato.

Esta dificultad de tintura, fue en los primeros tiempos de la aparición del acetato, un obstáculo serio para su introducción en la confección de telas.

Al principio, para teñir esta fibra, se la trataba con baños alcalinos con el fin de desacetilarla superficialmente, creando así una capa de celulosa regenerada que tenía afinidad para los colorantes sustantivos.

Este método de saponificación superficial está completamente abandonado hoy día, como también el proceso de tintura que consistía en provocar el hinchamiento de la fibra, la que poseía en ese estado la facultad de absorber los colorantes para algodón y lana.

Todos estos procesos de tintura modificaban la personalidad de la fibra, provocando siempre daños y dando un artículo terminado que no poseía las calidades del rayón acetato.

Un primer adelanto ha sido la constatación de que ciertas bases aminadas en estado disuelto o disperso tenían una afinidad interesante para el rayón acetato, disolviéndose en éste. Después de la tintura estas bases podían ser diazotadas y copuladas con copulantes como el beta-naftol y el ácido beta-oxinaftoico, lo que dio como resultado la aparición de los Diazo-Acetoquinonas (Francolor), Celitazoles (IG) etc.

En 1.923 Green y Sanders descubrieron las Ionaminas, que representan un adelanto importante en la evolución de la tintura del rayón acetato.

Estos cuerpos son sales de ácidos monosulfonados de compuestos aminados, fácilmente solubles e hidrolizables en solución ácida o alcalina; la amina que se separa, se disuelve en el rayón acetato; estas aminas en general no presentan mucha solidez y por eso deben ser diazotadas y desarrolladas después de la tintura.

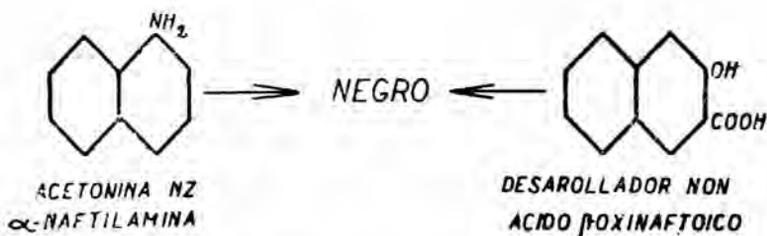
Otra realización basada sobre el mismo principio ha sido la de los colorantes Sulfatos de la British Dyes Corp., obtenidos por transformación del grupo mono-etanol amina de un colorante en grupo sulfo.

Estos colorantes no son hidrolizables y dan directamente el color definitivo; deben ser aplicados en baño bastante caliente y ácido.

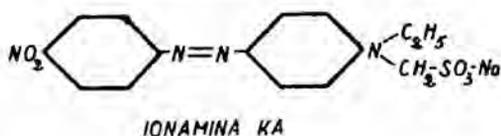
Baddley, Hell y Anderson, resolvieron realizar la solubiliza-

ACETATO DE CELULOSA

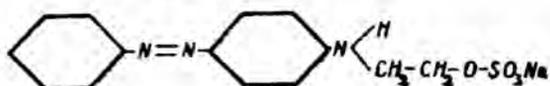
ACETONINAS



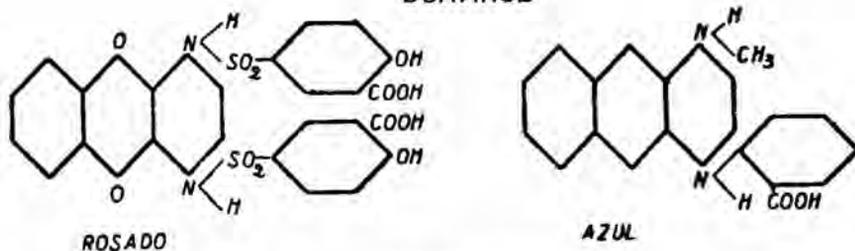
IONAMINAS



SULTATOS



DURANOL



DISPERSADOS



Cuadro Nº 29

ción de estos colorantes por introducción del grupo COOH que no influye mucho sobre la afinidad del colorante. Este proceso aplicado a las amino-antraquinonas permitió la creación de los Duranoles de I. C. I.

Estos derivados carboxilados se pueden obtener de dos modos diferentes:

I)—Por condensación de una amino-antraquinona con sulfocloruro del ácido salicílico.

II)—Por condensación de un halogeno-antraquinona con un ácido amino-carboxílico, como el ácido antranílico.

En 1.924, gracias a los estudios de Ellis, aparecieron los primeros colorantes dispersados, obtenidos por dispersión mediante sulfocinato y jabón de colorantes de cuba y ácidos, etc., que poseían cierta afinidad para el rayón acetato.

Baddley y Stephanson, en el mismo año, patentaron la fabricación de colorantes amino-antraquinona dispersados, que se encuentran hoy día a la base de los colorantes usados y conocidos como Acetoquinonas (Francolor); Cibacet (Ciba), Cellitonecht (IG), Dispersol (I. C. I.).

Al principio la presentación de estos colorantes se hacía en pasta; tenía esto un inconveniente: para pesar había que volver a homogenizar la pasta y con el tiempo ésta se secaba, de manera que se tenían diferencias de intensidad y la redispersión se efectuaba con dificultad. Después de prolongados estudios, hoy día estos productos se venden bajo la forma de polvos dispersos fácilmente emulsionables en agua tibia. Como dispersantes para preparar estos polvos se usan alcoholes grasos sulfonados, lejías bisulfíticas residuarias, la piridina, las etanol-aminas, etc.

El baño de tintura contiene siempre un agente dispersante y todavía es el jabón ordinario el que parece ser el producto más indicado en este caso.

Las solideces obtenidas con estos colorantes son sobresalientes.

Como por otra parte estos colorantes no tiñen las fibras celulósicas como el algodón y la viscosa, permiten ellos obtener en tintura de tejidos mixtos de estas fibras con el acetato, toda una serie de combinaciones de reserva y dobles tonos.

En la estampación del acetato de celulosa se han llegado a obtener resultados muy interesantes, venciendo la dificultad de penetración del colorante por medio de solventes apropiados entre los cuales se destaca el dietilen-glicol.

La aparición del Nilón vino también a reforzar la importancia de los colorantes para acetato, porque desde el principio se vio que servían igualmente para esta fibra, dando tinturas de solideces correspondientes a la característica de esta fibra.

En el ramo de los negros para acetato se ha hecho un adelanto interesante, en estos últimos años. Para este matiz había primero que recurrir a una mezcla de colorantes (amarillo, azul marino y anaranjado); después aparecieron los diazo-negros que son aminas que se diazotan después de la tintura y copulan con el ácido beta-oxi-naftoico en baño ácido.

Aquí el último adelanto ha consistido también en una simplificación del modo operatorio bajo la forma del Negro Acetazol BR (Francolor), el cual trae en forma de un solo producto la amina y un

desarrollador, de manera que sólo hay que teñir y después diazotar, formándose el negro durante esta última operación. Además tiene esta ventaja: que la diazotación se efectúa a 25-30° C lo que elimina la necesidad de hielo para mantener el baño a 10-15° C, durante esta operación, para los diazo-negros corrientes.

PIGMENTOS

Hemos dejado para el fin de esta exposición el estudio del único nuevo cromóforo encontrado hace 25 años; se trata de las Ftalocianinas, cuyo primer representante pertenece a los pigmentos (Cuadro N° 30).

En gran parte eran los pigmentos, al principio, colorantes oxiazóicos no sulfonados, es decir, colorantes insolubles en agua y más o menos solubles en ciertos solventes.

Se obtenían en general por diazotación de una amina y copulación con beta-Naftol.

Más tarde este se enriqueció en nuevos elementos, después de la constatación de que colorantes básicos, precipitados sobre sales complejas de wolframio, daban pigmentos de buena resistencia a la luz.

El descubrimiento de los colorantes de cuba también contribuyó a enriquecer esta clase; por medio de dispersión adecuada se obtuvieron productos de alta resistencia a la luz, muy apreciados.

Un adelanto importante en este ramo ha sido la aparición del Amarillo Hansa obtenido por copulación de aminas diazotadas con acetanilidas y sus derivados. Nos recuerdan en su constitución a los Naftoles para amarillos.

En 1.927 Diespach y Von der Weid obtuvieron un pigmento metalífero por acción del cianuro cúprico sobre dibromo-benceno y piridina, al cual atribuyeron una fórmula hoy día sin valor.

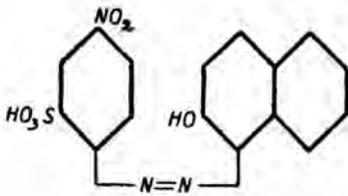
Linstead en 1.933 estudió este cuerpo y determinó su constitución, estableciendo que se trata de una ftalocianina cúprica que contiene el cromóforo de colorantes naturales como la clorofila, la hemina y la porfina; si en esta última sustituimos el grupo metilo por nitrógeno obtenemos la porfinazina, y si en esta sustituimos los hidrógenos exteriores por núcleos bencénicos pasamos a la ftalocianina.

Las ftalocianinas poseen la propiedad de formar con metales como Be, Mg, Ca, Ba, Cu, Cd, Ni, etc., complejos metálicos por introducción del metal en el centro y eliminación de los hidrógenos centrales formando así las ftalocianinas metálicas, entre las cuales la del cobre ha tomado una gran importancia bajo el nombre de Azul Monastral BS de la I. C. I. que hizo su aparición en el mercado en 1.935.

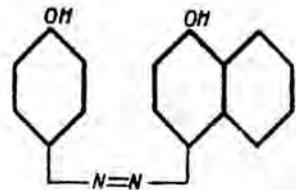
Además, por sustitución de los hidrógenos exteriores de los núcleos bencénicos por el cloro o por SO^3H , se ha obtenido un verde en el primer caso (12 Cl por lo menos) y con el SO^3H se obtiene un azul soluble pero muy poco substantivo y usado para la formación de lacas con cloruro de bario.

En diciembre de 1.947 la I. C. I. anunció el Azul Alician 8GS que es derivado del Azul Monastral solubilizado y destinado a la estampación. Su realización ha sido posible gracias a un trabajo de 13 años de Thornton, Haddick y Wood de la I. C. I.

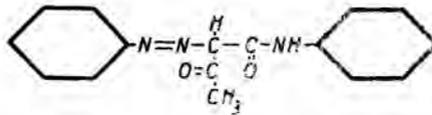
PIGMENTOS



ROJO PARA LACAS

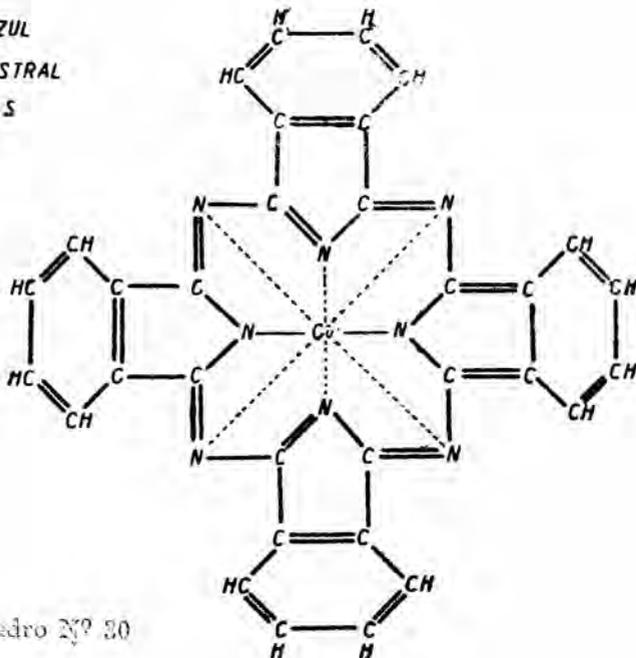


ROJO SUDAN 6



AMARILLO HANSA

AZUL
MONASTRAL
B S



Cuadro Nº 30

Los pigmentos se utilizaban en general para litografía, pintura y estampación de papel de colgadura; por aminación se obtenían productos solubles en grasas y solventes.

El empleo de los pigmentos ha encontrado un nuevo campo con la aparición de una nueva realización de colorantes para estampado conocidos bajo el nombre de Aridyne, Sheridyne, Impralac, etc.

Son estos, en general, emulsiones de resinas sintéticas y pigmentos que se estampan directamente sobre la fibra y polimerizan después por un paso a través de un curador mantenido a una temperatura adecuada.