

Tesis de Posgrado

Estudio sobre la posibilidad de tintura del acetato de celulosa con los colorantes de tina

Valeiras, Alicia I.

1950

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Valeiras, Alicia I.. (1950). Estudio sobre la posibilidad de tintura del acetato de celulosa con los colorantes de tina. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0623_Valeiras.pdf

Cita tipo Chicago:

Valeiras, Alicia I.. "Estudio sobre la posibilidad de tintura del acetato de celulosa con los colorantes de tina". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1950. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0623_Valeiras.pdf

Universidad Nacional de Buenos Aires
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES.-

ESTUDIO SOBRE LA POSIBILIDAD
DE TINTURA DEL ACETATO DE CE-
LULOSA CON LOS COLORANTES DE
T I N A.

Tesis: 623

Tesis presentada por
Alicia Valeiras
para optar al título de Doctora en Química

-1950-

AÑO DEL LIBERTADOR GENERAL SAN

MARTÍN

--

I N D I C E

1) PLAN DE TESIS.

2) PARTE TEORICA.

3) PARTE PRACTICA.

4) CONCLUSIONES.

5) BIBLIOGRAFIA.

P L A N .
- - - - -

- 1) El acetato de celulosa, su gran importancia en la industria textil.
 - a) Fabricación
 - b) Propiedades.
- 2) Facilidad de saponificación del acetato de celulosa por acción de los diversos álcalis. Variación consiguiente de sus propiedades.
- 3) Los colorantes de tina, su extraordinaria solidez frente a los diversos agentes.
- 4) Uso de diversos álcalis para formar la tina, y umbral de saponificación del acetato en cada caso.
- 5) Métodos usados para la tinción del acetato, de celulosa.
- 6) Conclusiones.

- - - - -

RTM - THEORICAL.

- - - -

El objeto de este trabajo, es estudiar, la posibilidad de teñir el acetato de celulosa, fibra artificial, que día a día, cobra mayor importancia, con los colorantes de tina que dan los tintes más sólidos a los diversos agentes.

La naturaleza del problema se comprende enseguida, si tenemos en cuenta la estructura y propiedades del acetato de celulosa, como así también el proceso de tintura con los colorantes de tina.

Aunque el acetato de celulosa fue preparado por primera vez por Schutzenberger en 1865, su desarrollo industrial se produjo durante los últimos cuarenta años.

Bronnert, hizo los primeros filamentos de acetato de celulosa en Alemania en 1899. En 1900 Little Walker, and Worck continuaron el desarrollo del proceso acetato y establecieron una pequeña planta en Boston. Ya en 1914 The Lustron Company, producía 300 libras de 150 denier de acetato de celulosa por día.

El desarrollo del proceso acetato, adelantó mucho durante la primera guerra mundial, cuando el acetato de celulosa era usado como barniz para aeroplanos.

Ya en 1927, The Celanese Corporation producía anualmente - 3.500.000 libras, cantidad que fue aumentando en los años siguientes.

Los procesos de manufactura del acetato de celulosa, varían por la diversidad de solventes usados, el tiempo, temperatura, etc., pero la siguiente descripción de las distintas e-

tapas dá una idea general de como se lo obtiene.

La celulosa es acetilada en tanques cerrados, enfriados exteriormente por circulación, de modo de mantener la temperatura alrededor de 35°F a 120°F .

El acetilador se carga primero con la mezcla de anhídrido acético y ácido acético glacial, acompañados de una pequeña cantidad de SO_2 concentrado a la cual se agrega previo enfriamiento a 45°F ., el algodón linters, agitando constantemente.

El algodón linters antes de entrar al acetilador, se remoja en ácido acético.

Durante la primera hora la temperatura se mantiene inferior a 68°F , subiendo luego a 86°F ., en todo el tiempo necesario para completar la acetilación.

Los factores críticos en la obtención de un producto uniforme son tiempo, temperatura y cantidad de catalizador.

Al final de la acetilación ha desaparecido la estructura del algodón linters y se tiene en el tanque de mezcla, un fluido viscoso, semi transparente, de olor acre.

La celulosa es capaz de combinarse con tres moléculas de ácido acético para formar tri acetato de celulosa el cual puede liberarse por agregado de agua, que lo hace precipitar. Luego se lo lava con agua para quitar el ácido.

En la manufactura del acetato de celulosa, usado actualmente como rayón, es necesario disminuir el contenido en acético del triacetato ya que: lo) Solo es soluble en solventes que

no son prácticos desde el punto de vista industrial y 2o) Hasta ahora es imprevisto el acabado y tafido de un acetato en esas condiciones.

El acetato de celulosa, rayón, debe cumplir rígidamente las siguientes condiciones:

1o) Debe ser soluble en acetona.

2o) Debe ser suficientemente sensible al agua, como para permitir a la fibra emborrarse de colorante, en el baño de tintura.

3o) Debe ser suficientemente alto, su contenido en acetilos, para tener estabilidad ó resistencia al agua hirviendo.

4o) Es esta una condición sumamente importante, ya que da una de las características del acetato que lo hacen tan apreciado, su reserva frente a los colorantes del algodón. Para ello, la condición es que el No. de acetilos sea suficiente, para blindar, por así decir, los grupos OH que no pueden funcionar entonces frente a los colorantes directos.

Con miras a obtener ese contenido requerido en acetilo, el fluido proveniente del acetilador, se diluye con ácido acético y agua, y se lleva a elevada temperatura durante 10 ó 20 horas. Durante este tiempo el agua presente en la mezcla diluida reacciona gradualmente con el triacetato, reduciendo su contenido en acetilos con la consiguiente liberación de ácido acético.

Periódicamente se toman muestras y se prueban.

Cuando el acetato tiene la composición deseada, se detiene

la hidrólisis por precipitación en agua, bajo forma finamente dividida. El contenido en acetatos es un intermedio entre el triacetato y el diacetato, es comúnmente designado, acetato secundario.

El ácido acético se recupera y el acetato de celulosa, se lava, libre ya del ácido no combinado, con agua fresca, mediante constante agitación.

Finalmente la suspensión de acetato se manda a una centrífuga, y una vez perdida la mayor cantidad de agua, se hace la solución en acetona, cuya viscosidad es también perfectamente regulada.

Para convertir el acetato en filamentos, se fuerza la solución a través de las hileras, a través de coagulación.

La alta volatilidad, é inflamabilidad, de la acetona, el mejor solvente del acetato de celulosa, hace que todas las operaciones deben realizarse en recipientes cerrados. Por otra parte, esa misma volatilidad de la acetona tiene la gran ventaja de permitir la aplicación del proceso llamado de hilado en seco.

Fundamentalmente consiste en aire caliente que evapora el solvente y permite obtener los hilos de acetato que después de sufrir una serie de operaciones y pruebas de control constituyen el rayon tan apreciado en la industria textil.

En nuestro país el acetato de celulosa empezó a producirse en el año 1930 y fue adquiriendo cada vez mayor importancia, dadas sus tan apreciadas cualidades, su brillo, resistencia, pro-

piezas tintoriales, reserva frente a los colorantes de la viscosa, etc.

El rayón acetato posee la ventaja frente a otras formas de rayón, que no requiere ningún tratamiento, posterior a su preparación, como por ej: La viscosa, debe ser desulfurada y levada, el rayón celulósico, debe ser desitrado antes de manufacturarlo, etc.

En el caso del rayón acetato puede teñirse directamente; a lo sumo para colores muy claros, requiere un buen blanqueo, previo a la tintura.

El acetato recién preparado tiene color crema, debido al aceite empleado para lubricar durante el proceso de fabricación.

El desengrasado se hace con éter u otro solvente volátil.

El lustre y el tacto del acetato de celulosa, dependen especialmente del proceso de hilado.

El lustre puede variar, desde la apariencia del vidrio, hasta aquel que lo asemeja a la seda natural.

El tacto, depende sobre todo del número, (denier) y espesor de los filamentos, y esta finura es lo que hace al acetato de celulosa, suave como la seda natural.

Los rayones provenientes de celulosa regenerada, son más semejantes al algodón en todas sus propiedades, muy especialmente en su comportamiento frente a los diversos agentes y sobre todo frente a los colorantes.

Por ej: en presencia del agua, se mojan fácilmente, lo que se

explicaría por la afinidad de los grupos OH que ellos contienen, por el agua. El rayón acetato contiene un porcentaje mucho menor de OH libres, y por lo tanto se moja con más dificultad.


En un cuadro debido a K.Biltz extraído del Textile Forschung 1921, 3, 91, se observa claramente, la diferencia entre los diversos rayones de celulosa regenerada, y el acetato de celulosa, en su comportamiento frente al agua.

Índice Relativo de humedad.-	Índice de absorción en peso agua por gramo seco.			
	Viscosa.	Acetato.	Colloidon.	Quimmunia.
31	5,3	1,9	7	5,8
53,9	9,3	3,5	13,3	10,4
62,1	10,2	4,4	14,7	11,5
90,9	20,8	9,3	30,2	26,3

Todas las determinaciones fueron hechas a la temperatura de 19°.

Como se observa en el cuadro, el acetato de celulosa, presenta una resistencia marcada al agua, y gracias a esa resistencia, los materiales de acetato de celulosa, se manchan más difícilmente, a la vez que por su porosidad mucho menor, respecto de los materiales de celulosa regenerada, se limpian más fácil.

La apariencia microscópica del acetato de celulosa, fue estudiada por numerosos investigadores especialmente por A. Herzog. Se aprende mucho del examen del rayón acetato con el microscopio. El examen longitudinal revela variaciones en el espe-

cor, lo que a su vez indica defectos del proceso de fabricación. Aún más importante es el corte transversal, que, en un buen filamento de acetato de celulosa debe ser circular muy aproximadamente. Una sección típica suele ser esta  debido a irregularidades en la manufactura, irregularidades en el pasaje por las hileras, evaporación del solvente, etc.- Sólo manteniendo muy rigurosas condiciones durante la manufactura, es posible conseguir un acetato de sección circular.

Sabiendo que 1 denier es el lb. de un filamento tal que 450 m. del mismo pesen 0,5 gr. vemos las relaciones entre las diversas propiedades físicas del acetato de celulosa, la viscosa y la seda natural.

Krais da una relación entre la tenacidad de las tres fibras. Se toma a la viscosa como único representante de los rayones de celulosa regenerada, por ser el que tiene una aplicación más generalizada en la industria textil.

	Denier	Tenacidad en gr/denier		Disminución
		Seco	Mojado	
Viscosa	5,3	2,34	1,15	50,8
Acetato	5	1,58	1,32	16,4
S. natural	1,27	6,14	5,75	6,4

Según King y Johnson, éstos resultados varían si se tiene en cuenta que una inmersión en agua de dos minutos antes del ensayo, es suficiente para los rayones de celulosa regenerada, no así para el acetato que requiere por lo menos 15 minutos, y así demostraron que con un 66% de humedad relativa, todas las fibras tenían una tenacidad inferior a 1,5 gr/denier.

Respecto de la extensibilidad, se encontró que el acetato de celulosa tiene esta propiedad mucho más desarrollada que los otros rayones. Por la misma razón que expresé anteriormente, la comparación se hace sólo entre la viscosa y el acetato de celulosa, dado que actualmente, son éstos, los únicos rayones usados en forma práctica.

Alargamiento:

	<u>San</u>	<u>Unida</u>
Viscosa.	25.	27.
Acetato.	25.	30.

El rayón acetato puede identificarse fácilmente por su examen microscópico, dado lo típico de su sección transversal, pero la prueba confirmatoria é ineludible, la dá su solubilidad en acetona.

La solubilidad en los diversos solventes del acetato de celulosa, suele variar según la concentración que éste, tenga en acético.

Como resultado del trabajo de muchos investigadores, se llegó a un gráfico que muestra en forma muy clara, esta variación de solubilidad.

Se vé que para algunos solventes, la solubilidad aumenta con la concentración en acético, mientras para otros disminuye. Hay también otros solventes, que presentan el máximo de solubilidad, para una concentración intermedia de acético.

En el gráfico de la pág. sig. se observa por ejemplo, que en acetona, el acetato de celulosa es totalmente soluble, para

concentraciones en acético de 51% a 58%. Ya para 59% es parcialmente soluble.

En formiato de metilo es totalmente soluble dentro de esos límites de concentración en acético. Lo mismo para mezclas de cloroformo con 10 a 20% de alcohol.

También se observa solubilidad total dentro de esos límites, para solventes tales como ácido acético, ácido fórmico, etc.-

Disolventes	Fórmula	d.	P.E.	Título en acético del acetato (zona de solubilidad)
I Acetona	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$	0,8	56°	
II " 10% H ₂ O.				
III " 30% " "				
IV " 20% Alcohol.				
V " 40% " "				
VI Metiletiletona	$\text{CH}_3-\text{COC}_2\text{H}_5$	0,8	80°	
VII Acetato-etilo	$\text{CH}_3-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	0,9	77°	
VIII Formiato-metilo	$\text{CH}_3-\text{CO}_2\text{CH}_3$	0,93	57°	
IX Cloroformo	CHCl_3	1,49	61°	
X " 10. & 20% alcohol				
XI Dicloroetano	$\text{CHCl}-\text{CHCl}$	1,28	50°-60°	
XII Tetracloroetano	$\text{CHCl}_2-\text{CHCl}_2$	1,614	147°	
XIII Nitrometano	CH_3-NO_2	1,13	102°	
XIV Dioxane	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$	1,05	100°-110°	
XV Ac. fórmico	HCO_2H	1,22	101°	
XVI acético	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	1,05	118°	

ESTADÍSTICA DE PRODUCCIÓN DEL ACOMATE DE CHILOSA.

(Extracto del "Boletín Agrario" Suplemento especial Jan. 26-1945-.)

Años	Producción libras x 1000	Porcentaje sobre la pro- ducción total de región.
1919	50	0.000000
20	120	0.000000
21	120	0.000000
22	120	0.000000
23	120	0.000000
24	120	0.000000
25	1620	0.000000
1926	2620	0.000000
27	5147	0.000000
28	6000	0.000000
29	3445	0.000000
30	8790	0.000000
1931	19630	0.000000
32	18891	0.000000
33	41056	0.000000
34	38004	0.000000
35	55547	0.000000
1936	62712	0.000000
37	62366	0.000000
38	76155	0.000000
39	97342	0.000000
40	132947	0.000000
1941	168745	0.000000
42	168875	0.000000
43	162614	0.000000
44	171706	0.000000

El acetato de celulosa, como regla, debe tener según ya dije, una concentración de acetilos, perfectamente definida. Si esta cantidad, es mayor ó menor dentro de ciertos límites muy estrictos, varían sus propiedades. Una de las propiedades del acetato de celulosa que lo hace tan apreciado, es la reserva que mantiene frente a los colorantes que tifican la mayor parte de las fibras. Para conservar esta propiedad, es necesario proceder con gran cuidado durante las operaciones a que se lo somete muy especialmente cuidar, alcalinidad de los baños para evitar la saponificación, ó desacetilación.

Producida ésta, el acetato modifica, por completo, sus propiedades, pierde su reserva característica, y se tinte con los colorantes directos.

Si se tiene en cuenta que para teñir con colorantes de tina, es indispensable el uso de Ca Na , ó algún otro alcali, en reemplazo de ese, que es el más comúnmente usado, surgen enseguida las dificultades con que ha de tropezarse.

En el cuadro siguiente se ven los porcentajes en acetico de las clases de acetato de celulosa conocidas.

	Densidad	Ac. acetico %.
Colares	100	52,6
Leusil	150	52,7
Rhodaceta	75	53,4
Sarceta	140	53,8

Hay diversos métodos para la determinación del porcentaje en acetico del acetato de celulosa, y dentro de estos métodos se

introducen variaciones, según que se trate de acetato blanco ó coloreado.

Los métodos conocidos son:

1) Cuando el residuo es blanco.

a) Método dado por el Laboratorio de Reina Valence (Francia).

Se pesa exactamente una cantidad de acetato de celulosa, que se disuelve en acetona. Se agrega gota a gota y con continua agitación, una cantidad conocida de $\text{OH Na } \frac{N}{2}$. Se agita vigorosamente, por lo cual conviene emplear un frasco de tapa empujable. Se deja esperar $\frac{1}{2}$ horas; titulándose luego el exceso de $\text{OH Na } \frac{N}{2}$ con $30,4 \text{H}_2 \frac{N}{2}$.

Se emplea fenolftaleína como indicador y para el cálculo se aplica la sig. fórmula:

$$\% \text{ acetico} = \frac{(n - n') \times 30 \times 100}{P \times 1000}$$

n : es gastado de $\text{OH Na } \frac{N}{2}$

n' : " " " $30,4 \text{H}_2 \frac{N}{2}$

P : peso del acetato de celulosa.

b) Frank Hovlet and Elisabeth Martin, proponen el siguiente método muy exacto:

Una muestra de 0,2 a 0,4 gr. de acetato bien seco, se coloca en un Erlenmeyer con 5 cc. de solución saturada de CaCl_2 y 10 cc de OH Na N . El objeto del CaCl_2 es impedir que el acetato pierda su estructura fibrosa. La hidrólisis se continúa por lo menos durante 2 hs. y al final de este tiempo se añade 10 cc. de $30 \text{H}_2 \frac{N}{2}$. Después de 30 min. la solución es titulada con $\text{OH Na } \frac{N}{10}$ usando fenolftaleína como indica-

dur. Se hacen determinaciones por duplicado y siempre, un ensayo en blanco.

Se encontró que la hidrólisis a 25° , era recién completa al cabo de 2 hs.

Los autores obtuvieron los siguientes datos:

Tiempo de hidrólisis	h.	1	2	3	6	17½	24	41½	
Ac. acético líquido %		45,4	52,5	53,5	53,3	53,1	53,2	53,6	53,5

No conviene calentar la celulosa acetilada durante la hidrólisis para evitar la formación de otros productos ácidos que darán resultado erróneo.

e) Otro método es el indicado por Cross y Bevan, modificado por Woodbridge.

Se disuelven 25 cgr. de H_2 en 2 l. de alcohol. La muestra se trata con una cantidad de esta solución que contenga una porción de H_2 igual al doble de la necesaria para combinarse con el ácido acético de la muestra. La digestión se continúa 6 hs. en frío.

d) Existen también otros métodos según el cual, introdúcese 2 gr. de la muestra en un frasco erlenmeyer de 200 cc. y añade 40 cc. de CH_3COOH . El frasco bien tapado con tapón de goma se lo coloca en un baño a 85° 90° C. y se lo mantiene a esta temperatura 4 hs., agitando cada 15 min. Luego se lo deja a la misma temperatura unas 12 hs. más.

Al cabo de este tiempo la solución se pasa a otro frasco de

250 cc. llevando a este volumen con agua destilada.

Finalmente 50 cc. de la solución resultante son titulados con SO_2 usando fenolftaleína ó rojo Congo como indicador.

2) Métodos usados para el acetato teñido.

a) Se puede usar exactamente el mismo método citado en a) de 1, pero en vez de usar fenolftaleína como indicador, se hace la titulación usando potenciómetro.

b) Frank Hewlet and Elizabeth Martin, indican un método muy exacto que tiene la ventaja de poder usarse a falta de potenciómetro.

El procedimiento es el mismo indicado en b) de 1) hasta el momento de la titulación. En este momento se añaden 15 cc. de Cl_2 C agitando vigorosamente durante $\frac{1}{2}$ minuto.

El Cl_2 C. absorbe todo el colorante de la solución y forma una capa separada.

Cuando la solución a pesar del Cl_2 C., queda rosada ó roja, lo que impide observar el viraje con la fenolftaleína, entonces se usa azul de bromotimol como indicador.

Este método fue probado con acetato teñido con diversas clases de colorantes: Arbecil, Cellitrol, Celliton, Cibacel, Dispersol, Duronal, Iommin, Setafil, Solacel.

Este método fue satisfactoriamente empleado, en el caso de muestras teñidas, con colores fuertes.

El Cl_2 C usado puede ser fácilmente purificado por extracción con Al_2O_3 , activada o Ca-activada, y luego filtrar.

a) Algunos materiales difíciles de hidrolizar y difíciles de mojar como triacetatos de celulosa, o algunos altamente acetilados, requieren un método un poco modificado.

El procedimiento es el mismo que se emplea para el acetato no tefido, pero sin agregar Cl Na .

Se emplea GHN con volúmenes iguales de alcohol metílico ó etílico y agua.

El alcohol actúa como agente hidrolizante.

La hidrólisis del acetato secundario es completa después de $\frac{1}{2}$ hora.

Conviene diluir con agua antes de la titulación porque de lo contrario el alcohol puede debilitar el indicador, o hacer menos visible su viraje.

La tabla siguiente indica los resultados obtenidos con este método por los autores del mismo.

Tiempo de hidrólisis	$\frac{1}{2}$ h.	1	2	3	6	17 $\frac{1}{2}$	24	40 $\frac{1}{2}$
Ac. acético cedido %	53,4	54	53,5	53,7	53,6	53,6	53,3	53,8

Velocidad de Saponificación.

La saponificación del acetato de celulosa por los álcalis es una reacción secundaria tal que su constante de velocidad de reacción (k) estaría representada por la siguiente ecuación:

$$k = \frac{2.303}{t(a-b)} \cdot \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

donde a y b son las concentraciones iniciales, en gmoles por litro de los reactivos, ó mejor dicho de las sustancias reaccionantes.

x es la concentración en gmoles por litro de a/u de los componentes usados después de t seg.

k es la cte. de velocidad de reacción expresada en $l/gr \cdot mol \cdot seg.$

Klotz, Frey y Emrich dijeron que la representación de la velocidad de saponificación del acetato de celulosa, por ciertas ecuaciones de velocidad de reacción es inadmisibles, puesto que la reacción total es un complejo de varias etapas.

Actualmente, y teniendo en cuenta que por supuesto cada grupo acetilo tendrá una distinta velocidad de saponificación que varía con su posición, se puede aplicar esa ecuación suponiendo una velocidad práctica constante.

Calculando a la concentración inicial del acetato de celulosa, además se supone ó se sabe que por cada unidad de glucosa, hay cubiertos 2,3 grupos acetilos muy aproximadamente; así por ej. para el rayón acetato que tiene 53,1% de acetilo corresponde 2,282 grupos acetilos por unidad de glucosa, resultando un valor de 257,8 para el P.M. de a/u de glucosa acetilada.

El peso del acetato de celulosa, seco, usado en el experimento realizado por Howlet y Martin, fué de 0,1905 gr el cual está contenido en 10 cc. de acetona.

La concentración activa del acetato es por lo tanto:

$$\frac{2,283 \times 0,1903 \times 100}{257,8} \text{ gmoles por litro}$$

Se añaden 10 cc. de solución de álcali, luego la concentración será la mitad y resulta = a 0,08425

Normalidad media del álcali 0,099 N.

b es por lo tanto 0,0495.

Se calcula el acético liberado en intervalos regulares de tiempo y x se calcula de la misma manera que a.

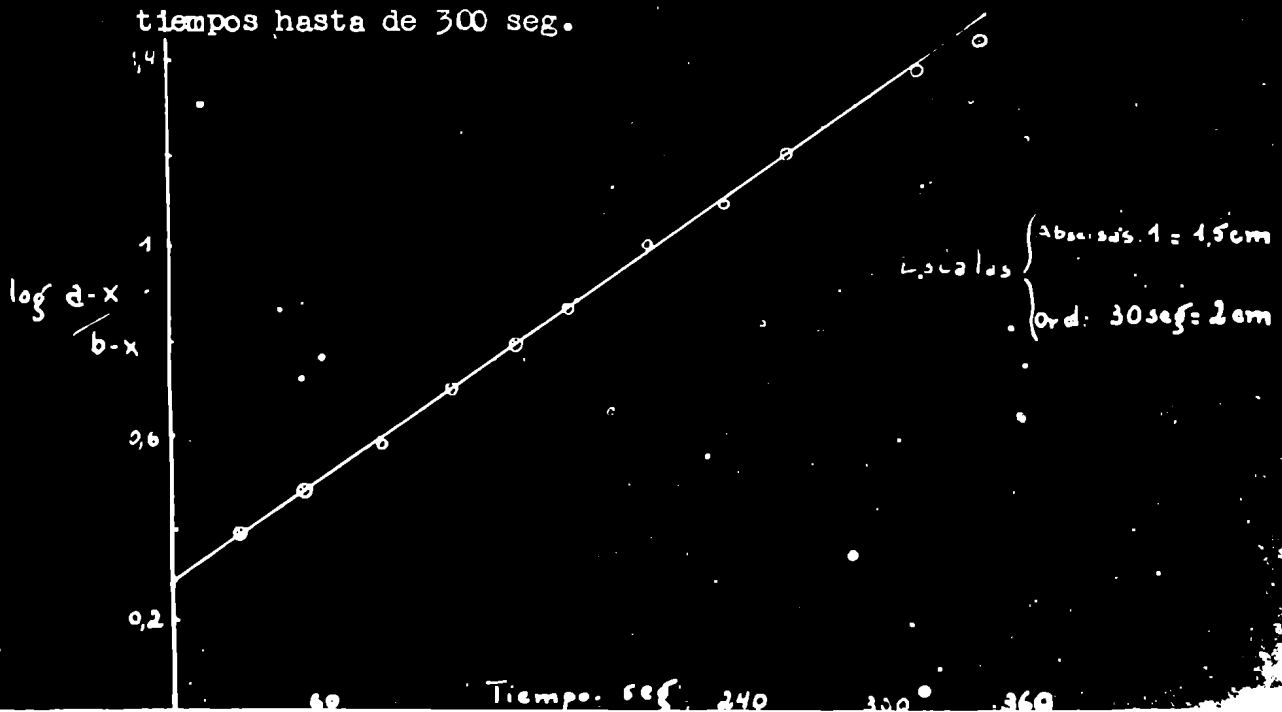
La tabla siguiente muestra valores del $\log. (a-x)/(b-x)$ para tiempos de 30 en 30 seg. y la representación gráfica de esos valores es desde luego una recta.

t. seg.	30	60	90	120	150	180
$\log(a-x)/(b-x)$	0,393	0,495	0,589	0,703	0,811	0,931.

t. seg.	210	240	270	300	330	360
$\log(a-x)/(b-x)$	1,021	1,118	1,220	1,319	1,400	1,450.

De acuerdo con estos valores, se hizo la representación gráfica que corresponde al gráfico No.1.

Se observa que la relación es muy aproximadamente lineal para tiempos hasta de 300 seg.



**Tintura del acetato de celulosa. Colorantes especiales.
Teoría.**

El problema más difícil encarado por los químicos del acetato de celulosa, en sus primeros días, fue el de la tintura. La ausencia de grupos OH libres que disminuía el poder mojante del acetato, constituía de por sí un gran obstáculo. Los primeros intentos para tibirlo, se hicieron con los colorantes conocidos, es decir los empleados para el algodón, teniendo por supuesto muy poco éxito.

Recién en el 1922 con el descubrimiento de las Iouaninas, por Green y Saunders de la British Dyestuff-Corporation, aparecieron los colorantes especiales para el acetato.

Son colorantes fácilmente solubles en agua, que pueden mezclarse con los colorantes directos.

Tienen el inconveniente de oscurecerse por acción de la luz. Poco tiempo después, aparecieron otros colorantes especiales.

En el Journal of the Society of dyers and colourists (1924, 40, 285-90) G.H. Ellis, indica que la afinidad de un colorante por el acetato, de celulosa, depende sobre todo de su basicidad y decrece a medida que se introducen en la molécula grupos sulfónicos.

La afinidad depende también de la complejidad molecular y del grado de dispersión del colorante. A mayor tamaño de las partículas menor difusión dentro de la fibra. Se encontró que el ácido sulfonaminico favorece mucho la dispersión del colorante. Aparecieron luego otros productos para rean-

plaxer al anterior, tales como compuestos carbocíclicos, ácidos nafténicos, ácidos naftaleno sulfónicos, fenol sulfónicos, cicloparafinas, etc. Dos tipos de colorantes dispersos son actualmente muy usados en la tintura del acetato. Son los llamados, Dispercol y Duracol de British Dyestuff Corporation.

Otro tipo de colorantes los Cibacol de Ciba, y los Celliton de la Farbindustrie son derivados antraquinónicos dispersados, son también de gran uso en la actualidad.

También se cita el empleo de otra clase de colorantes por Ej: Briggs menciona el uso de los colorantes básicos, pero parece que el rendimiento obtenido es muy bajo. Respecto de los colorantes ácidos parecen tener muy poca afinidad por el acetato.

De todos los colorantes citados para la tintura del acetato, si bien puede decirse que muchos de ellos son buenos, presentan buenas solidesces, en general, para ciertos artículos que requieren colores "gran tinte", no son suficientes. Se puede citar por ejemplo el caso de géneros de acetato para trajes de baño que requieren extraordinaria solidez al sol, a la vez que fuerte solidez al agua de mar, jabón, etc.

Dado los requerimientos cada vez mayores de la industria, se pensó en el uso de los colorantes de tina para la tintura del acetato.

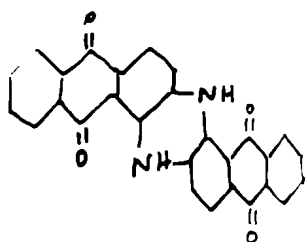
Según hemos observado el acetato de celulosa, se significó

con mucha facilidad, y como consecuencia de ésto modifica sus tan apreciadas cualidades, deja de tñirse con los colorantes especiales, pierde sus propiedades de reserva, etc. Vistas en forma sumera, las propiedades del acetato de cobalosa, vemos ahora el comportamiento de los colorantes de tina, y de la relación de estos, surgen las dificultades de la tincura de esa fibra con estos colorantes.

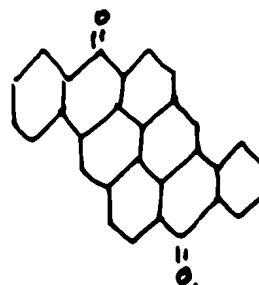
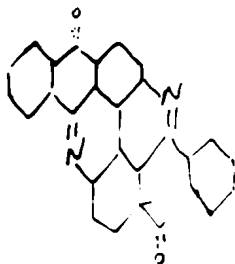
Desde que los colorantes de caba hicieron su aparición en el mercado, el interés que ellos han despertado, ha ido aumentando sin cesar y puede decirse que constituye un ejemplo único en la historia de la tincura.

Los primeros derivados del índigo así como del indantreno, no datan sino del 1900 y los representantes más importantes, el ticoíndigo y sus derivados, los índigos tetrahalogenados, el producto de condensación del acetanfteno con el ticoindurolo, los deriv. del flavantreno, de la benzantreno, de las antroquinona-índes, no aparecieron sino entre 1905 y 1912. Muy pocos años los fueron suficientes para conquistar una plaza tan importante, que ya antes de la guerra, era difícil encontrar, una manufactura de algodón, ó una tintorería donde éstos colorantes no fueran corrientemente empleados.

El dominio de los colorantes a la caba, fué considerablemente enriquecido por el descubrimiento de nuevos derivados indigoídeos y sobre todo antroquinonídeos. Así los indantrenos propiamente dichos derivan de la dihidro antroquinona-acina cuyos derivados halogenados son conocidos bajo los nombres de Azul indantreno Gc, GCD, y EC.



Del tipo del flavestron y de la pivestron:



es el Amarillo indantrom G y R.

Los difenilacetilquinonoides derivados de la benzantrom, producto de reacción de la glicerina sobre antraquinona en presencia de $\text{SO}_2 \text{H}_2$, tienen un representante en el Violeta indantrom R.

El Anaranjado algo E : Anaranjado indantrom GPK pertenece al grupo de las antraquinona-índicas, productos de condensación de antraquinonas sustituidas y halogenadas.

A todos estos derivados mencionados, se han venido a agregar los colorantes cianurados, de los derivados acilaminados, de los antraquinona de Ciba, los antraquinona acridonas (Ullman) y las tiazantromas que producen colorantes de matices muy diferentes y notables por su solidez a la luz; los antraquinona hidrales, oxazoles y tiazales, tifican en amarillo ó en rojo de buena solidez al lavado. Los colorantes aztróicos especialmente aquellos derivados de la benzantrom, son de mucho interés desde el punto de vista industrial.

El más importante de los colorantes de este grupo, el más precioso porque viene a cubrir una laguna muy importante que no había podido ser evitada, sin mediante mezclas colorantes que daban rendimientos muy irregulares, es el Verde Jade Ca-

león de la Scottish Dyas Ltd.

Este colorante es el dimetoxidibenz antrona obtenido por alchilación de la 2,2 dimetilbenztrona.

Otros derivados de la benztrona dan colores verdes, amarillos, grises y violetas especialmente los obtenidos por acción de la hidroxilamina sobre la dibenztrona, la isodibenztrona y los derivados tales como la benztrona-pirvesolantrona.

En fin, los trabajos recientes sobre los colorantes a la cuba, expuestos por Max A. Hux en una conferencia magistral pronunciada el 7 de Abril de 1955 en el Colegio Superior de Químicos de Milhouse ha llevado sobre un isómero de la pirantona la 5-6-8-7 dibenzofluoropirano o allo-meso naftodiantona, así como la meso antradiantona. Los derivados halogenados de estas moléculas son amarillos y anaranjados de una viveza y estabilidad muy sólida a la luz.

En la serie indigida los principales tipos nuevos, el Marrón Gibe 6 obtenido por condensación del naftoxitiofeno con oxidionaftensulfida, es notable por su excelente solidez a la luz y al jabón.

Tanto por sus cualidades de gran tinte en particular a la luz y al cloro, como por la gama actualmente muy completa de matices, puede decirse de los colorantes indantes que aún no han sido superados por ninguna otra clase de colorantes.

Como se pudo observar por los fórmulas vistas, todos éstos

colorantes son insolubles en agua, y deben transformarse por reacciones apropiadas en lazo de enlace solubles en los fluidos. Esta solubilidad resulta de la transformación de los grupos cetona en grupos OH por adición de H.

Estas lazo soluciones son absorbidas por las fibras y por oxidación subsiguiente se regenera el colorante primitivo insoluble.

El procedimiento de tinte comprende fundamentalmente 2 fases:

1) En un baño, la cuba madre, se reduce el colorante y 2) en un 2o. baño, el de tinte, se tinte la fibra que luego ha de pasar a un baño de oxidación.

En general la solubilidad de los colorantes de cuba se consigue mediante una reducción alcalina de los grupos cetona, utilizando $S_2O_4Na_2$, como agente reductor y carbonato $OH Na$. como agente alcalino.

Agentes reductores:

El Hidrosulfito de sodio ($S_2O_4Na_2$), es sin lugar a dudas el agente reductor más usado. Cuando se hierve una solución de $S_2O_4Na_2$, éste se descompone rápidamente, para evitar esta dificultad en los casos en que se requiere una fuerte elevación de temperatura, surgió el formaldehído, hidrosulfito de sodio de fórmula: $Na_2S_2O_4 \cdot 2 HCHO \cdot 4H_2O$. Esto es realmente una mezcla de bisulfito de sodio-formaldehído, ($SO_2 Na \cdot HCHO$) y formaldehído sulfoxilato de sodio ($SO_2Na \cdot HCHO$). Este último producto es un poderoso agente reductor, comercialmente conocido con

el nitrato de Eranol, yformosal, ó fongalit. Se lo emplea sobre todo para mezclas de estampado, dado que no requieren elevadas temperaturas, uniéndose en cambio el $S_2O_4Na_2$ en la tintura.

Otro agente reductor es el sulfato ferroso, ($2FeSO_4 \cdot 7H_2O$) ahora muy poco empleado.

Agentes alcalinos.

Soda cáustica ó hidróxido de sodio ($OHNa$) se lo emplea usualmente en forma de solución concentrada 36 Hf. 40 Hf.

El Carbonato de sodio ó ceniza de soda (CO_3Na_2), es raramente empleado.

El Oxido de Ca (O Ca) ó el Hidróxido de calcio, suele usarse en la preparación de las tintas de linigo.

El amoníaco (NH_3) que si bien es un gas, se lo usa bajo forma de soluciones, sobre todo de 25%, encuentra empleo en la aplicación de los colorantes Melinón.

El carbonato de potasio (CO_3K_2), si bien no se lo usa en las tintas de tinte, tiene en cambio, una gran aplicación en la preparación de mezclas de estampado.

Agentes oxidativos.

Son agentes que permiten un mejor aprovechamiento del baño de tinte, en otras palabras, que permiten el agotamiento del baño.

El Cl Na. es muy empleado, siendo especialmente indicado en la aplicación de los preoxidantes III y II, como ya indicó

más eficiente.

El sulfato de sodio ($SO_4 Na_2$), ya sea cristalizado ó calcinado, y tal que una parte del producto calcinado es equivalente a 2,25 partes del cristalizado, tiene la misma aplicación que la sal común.

El Cloruro de amonio ($ClH N_4$) se suele emplear en el caso de la tinte de la lana, como así también el sulfato de amonio ($SO_4(NH_4)_2$).

Agentes oxidantes.

La oxidación química, ó mejor dicho el uso de agentes oxidantes especiales no es siempre necesaria.

A veces el aire actúa ya como eficaz oxidante.

El agua oxigenada (H_2O_2), que suele emplearse muy a menudo para la oxidación de los colores de tinte, se expone convenientemente de 100, 150 voltajes.

El peróxido de sodio (Na_2O_2), es de uso peligroso y por lo tanto muy poco usado, ya que otros agentes dan el mismo resultado.

El Perborato de sodio ($BO_3 Na. 4H_2O$), en razón de su fuerte carácter oxidante en-sucro sólo un uso ocasional en el desarrollo de los colores de tinte.

El nitrato de sodio, tiene propiedades oxidantes en presencia de ácidos, su uso es reducido.

El bicromato de sodio, es de uso muy generalizado, sobre todo para aquellos colorantes de tinte que se oxidan con dificultad por ej: Amarillo indantren G.

El bicromato de potasio, menos soluble que el anterior, tiene los mismos usos.

Productos auxiliares:

Aceites de rojo turco: muy usados para espesar colorantes, favorecer la dispersión y actúan también como agente mojan- te. Aceite brillante monopal actúa sobre todo como agente mojan- te y penetrante.

Metal B. es también un agente mojan- te.

Existen además numerosos agentes que actúan como protectores coloidales, como survinatos, δ para mejorar la unión del co- lorante con lo cual se consigue una tintura uniforme.

Albater FO, buen agente penetrante.

Feregal O, dispersante, mojan- te y penetrante.

Varios de estos productos fueron sugeridos, para el caso de la tintura del acetato de cobalto, ya que según hemos vis- to por sus propiedades, es de suma importancia, asegurar su poder mojan- te, como así también conseguir una buena disper- sión del colorante y favorecer su penetración.

Métodos de tintura.

Los colorantes de tina pueden dividirse en dos grandes cla- ses según que el colorante tenga la propiedad de reducirse mejor en baño 1) fuertemente alcalino, δ 2) débilmente alcali- no.

Los alemanes fueron los primeros en establecer los distintos métodos de tintura con los colorantes de tina y llamaron a

estos métodos: III, II, IV.

El III o **Intensivo generalista** se aplica el colorante en un baño fuertemente alcalino a 60°.

Desde ya que los colorantes que requieran este método no serán indicados para la tinción del acetato de celulosa.

El método IV o **Intensivo** usa un baño débilmente alcalino a 45°-50°, C. usualmente una agente agotada, tal como la Sal de Glauber.

El método II o **Intensivo Cold** (Falt en alemán) requiere baño débilmente alcalino y frío.

Este último es el método que aparentemente se presenta como más ventajoso para probar la tinción del acetato de celulosa.

Numerosas patentes se refieren a la tinción con colorantes de tina en donde se fijan medios para favorecer la penetración, unión, etc.

La patente francesa No. 772585 (1934) indica que el agregado a los baños de tinción de los productos de condensación de los ácidos carboxílicos con los compuestos de degradación de las albúminas favorecen notablemente la unión. Por ej: de una parte los ácidos láurico, esteárico, palmítico, oleico y por otra parte los cuerpos albuminicos: gelatina, cola, caseína, etc.

La patente inglesa 29525, indica para el mismo fin, la adición de aminas alifáticas sustituidas, conteniendo grupos OH en e

residual alifático, a la ceba.

El resultado es sobre todo muy bueno, en el caso de los Asu-
los indistintos GCO, S O, etc.

La patente francesa 776146 (1954), de Ciba, indica que el ren-
dimiento de los colorantes de ceba, derivados de la entre-
-quina, puede ser considerablemente aumentado, añadiendo al
baino derivados de poliacrílicos.- Ej: El colorido de 0,1 gr.
de azul cobalto (a 20% de materia) al baino de Violeta Ci-
banosa 2R por litro.

La patente francesa 784276 de la I.G. muestra como se puede
realizar la tinción en las mejores condiciones, incorporan-
do a la ceba alcalina compuestos básicos resistentes al ál-
cali y derivados del N tetravalente y pentavalente, del fós-
foro (P) pentavalente, del S tetravalente conteniendo un ra-
dical de 6 átomos de C. por lo menos. Cita el ejemplo del
hexahidrato de dodeciltetrilitotetraamina.

Una patente de Ciba, 541482 describe para mejorar la pen-
etración, preparar el tejido con una solución de lejía resi-
dual sustituida ó con ceba.

Otras muchas patentes indican más ó menos con los mismos fi-
nes, cantidad de productos para mejorar las condiciones de
la tinción.

En resumen, puede decirse que el notable progreso ocurrido
en los colorantes de tina, no fue posible sin el descubri-
miento simultáneo de una gran cantidad de productos auxiliares

esenciales para su aplicación. Tales las sustancias, nojan-
tes, dispersantes, sensibilizantes, penetrantes, agentes re-
ductores, fijadores, desmanteladores, espesantes, etc.

Vistas las propiedades del acetato de celulosa y las ca-
racterísticas de la tintura con los colorantes de tina, ve-
mos desde ya, las dificultades que han de presentarse al que-
rer teñir esta fibra con esos colorantes.

El problema de la obtención de matices gran tinte sobre el
acetato de celulosa, no es ciertamente reciente, pero por
el hecho de la introducción de este material textil en las
nuevas aplicaciones, ha adquirido un interés particularmen-
te actual.

Decir "matices gran tinte", significa tintura con colorantes
de tina ó matices.

Es fundamental establecer primero, con precisión, en qué lí-
mites de alcalinidad se puede tratar el acetato de celulosa,
a diversas temperaturas sin riesgo de desacetilar.

M.F. Joly, ingeniero químico de la Sociedad Española, con-
sidera que la tintura debe hacerse a 80°, si se quieren obte-
ner buenas solidades, pero lógicamente, cuanto mayor es la
temperatura, tanto menor son los límites de alcalinidad
y tanto mayor la posibilidad de saponificación.

Si tomamos en cuenta que originalmente el procedimiento IK,
de tintura con indantrenas, inicia trabajar en frío y con
débil alcalinidad para obtener mejores resultados, lógica-

mente nos conviene usar, los colorantes que requieran ese método y tratar de comprar, si los otros colorantes permiten también usar este método.

Ya desde 1921, Clevel, propuso tñir el acetato de colorlos con colorantes de esta, utilizando baños de alcalinidad suficientemente débil, como para evitar toda desacetilación, mismo parcial del derivado colorífico.

Con este objeto, este autor, utilizaba, estas a la soda y tñía sobre baño alcalinizado al amoníaco.

Estos baños contenían sales actuando como tñpa, tales como cloruro alcalino tersos, o coloros protectores, tales como gelatina, glicerina, almidón, jabón de gras.

Fueron presentados otros protectores especialmente coloros sulfónicos, ciertos productos antroquinónicos sustituidos, ó también productos azónicos hidroxilados, ó sus sales de soda.

Otros artificios han sido propuestos para obtener baños de tñtura de alcalinidad reducida, por ej: utilizando como agente alcalino: CO_2 y Na_2 .

Estos diversos procedimientos derivados de aquel de Clevel, son pues actualmente del dominio público, pero su empleo no está hasta ahora generalizado, por diversas razones, que vamos a ver.

Se hicieron tentativas también, en el sentido de utilizar leuco derivados no salificados, obtenidos por ej. neutralizando

la soda de los baños con una corriente de anhídrido carbónico, ó por una adición de ácido bórico, ó utilizando leucoderivados en dispersiones acuosas, ó jabonosas, así como también se pensó en reemplazar el álcali cáustico por la magnesia.

Se ha ensayado igualmente reducir la desacetilación, efectuando la tintura a temperatura muy baja, inferior a 5°C.

Se propuso también, efectuar la reducción con la ayuda de bases orgánicas en un medio no acuoso, usado como vehículo tintorial.

Esta serie de métodos no tienen aplicación práctica en la industria, lo que es lógico si tenemos en cuenta, en primer lugar la insuficiencia ó irregularidad de la acción protectora de los diferentes "tampon", tanto como la extraordinaria dificultad para teñir los colorantes de cuba en baños de acción sensiblemente neutra.

Joly, juntamente con otros químicos de la Sociedad Rhodiaca, ante el gran interés del asunto, pensaron que debía ser posible utilizar a temperatura, suficientemente elevada, teniendo todavía una alcalinidad que permitiera mantener la cuba.

De acuerdo con esto es que trataron de buscar entre los diversos álcalis el límite inferior de concentración que marque el comienzo de la desacetilación. Teniendo las concentraciones límites bien determinadas, se evitaría en forma segura la desacetilación y sin necesidad de agregar productos neutralizantes ni fijarse de la acción a menudo ilicoria y siempre irregular de los protectores alcalinos que son al

mismo tiempo agudas retardadoras y conducen por lo tanto a un consumo excesivo de colorantes.

Los ensayos realizados por los químicos citados, fueron hechos con hilo de India. El grado de desacetilación ha sido controlado por tinteura con Azul puro disal 63. (Azul color directo verdoso) y por solubilidad en acetona.

El ensayo con este colorante consiste en lo siguiente: como se va a ver en la parte práctica. Un hilado de acetato de celulosa, sin saponificar en alcohol, puesto a 75° 80°, en un baño de celulosa 10/10 de F' colorante mencionado, no se tinte. La intensidad del color obtenido es proporcional a la desacetilación.

En cuanto al ensayo de solubilidad en acetona, se sabe que un acetato de celulosa, no desacetilado es perfectamente soluble en acetona. Desde que comienza a estar desacetilado, se va disolviendo un poco de hilo en acetona en un tubo de ensayo, que se disuelve más lentamente y deja ligeros residuos filamentosos. Cuando la desacetilación progresa, los residuos aumentan hasta que el hilo se hace completamente insoluble.

Este modo de control es cómodo y permite descubrir la desacetilación más fácilmente que un ensayo de tinteura, sobre todo cuando el hilo está teñido en colores más ó menos oscuros.

Influencia del volumen de baño.

Relación de baño, ó rapport de baño, al colorante,

entre el peso del hilo a teñir y el volumen del baño por
ej: $N^{\circ} \frac{1}{100}$ significaría teñir una fibra de peso = 1 gr. en
un baño de 100 cc., se hicieron las sig. observaciones.

A mayor relación de baño tanta mayor facilidad de sepo-
nificación.

Joly me da los resultados de la sig. experiencia, que fue
verificada por mí en el laboratorio, como indiqué en la par-
te práctica.

Traté un hilo 2 hs. a 80° , en un baño constituido por una so-
lución acuosa a 0,55 gr. por litro de Cl Na. (1,4 cc. de so-
lú a 36 H₂), tomando diversas relaciones de baño.

Obturo los sig. resultados:

Relación de baño	Desecstificación
$\frac{1}{5}$	Mala.
$\frac{1}{10}$	Mala.
$\frac{1}{20}$	Ligera.
$\frac{1}{30}$	Ligera.
$\frac{1}{100}$	Bta.

Se ve que el estado es tanto más grande, cuanto mayor es
el volumen del baño con que se trabaja.

Para tener plena seguridad en cuanto a los datos obtenidos
respecto de los límites de alcalinidad para los cuales no
hay desecstificación, se trabajó (Joly y sus colaboradores),

con un volumen de baño grande $\frac{1}{100}$.

En la parte práctica, figuran las determinaciones del umbral de desacetilación realizada por mí, trabajando 1 h. a 60°, con una cantidad numerosa de álcalis.

Una determinación muy completa, fué la realizada por Joly, que figura en la revista "Teintex", Revue Générale des matières colorantes, 60 Rue Richelieu Paris, No.4 del 15 Abril 1944. Empleó gran cantidad de álcalis haciendo determinaciones a varias temperaturas.

Los ensayos realizados dieron origen a las siguientes determinaciones:

	Umbral de $R = \frac{1}{100}$	desacetilación en gr/l.	
Agente alcalino	1 h. 40°C.	1 h. 60°C.	2h. 80°C.
Ortosilicato de Na.	-	0,8	0,4
Soda cáustica pura	0,8	0,6	0,45
Sol. " 36 Bf.	2 cc.	1,5 cc.	1,12 cc.
Potasa cáustica pura	1,5	0,8	0,5
Barita hidratada	3,4	1,2	1
Carbonato de potasio	20	4	1
Aminato de Na.	-	2,2	1,2
Monosulfuro de Na. (crist. 9H ₂ O).	4,5	2,8	1,7
Carbonato de Na.	-	5	2,5
Fosfato triácido (crist. 12H ₂ O)	8	4	3

Agente alcalino	h. 40°	1 h. 60°	2h. 80°
Sulfato de Na puro	40	25	10
" a 32 H ₂ O.	115 es.	71 es.	28 es.
Monosulfato sódico	---	400	20
Trisulfato sódico	---	400	25
Picromaricato de Na.			
(crist. 10 H ₂ O)	---	70	28
Sulfato de Na.			
anhidro	---	---	70
Magnesia calcinada	---	---	0,2
Cloruro de Na.	---	---	sat. a 25°
Fosfato cálcico			100
(crist. 12 H ₂ O)	---	---	sat. a 25°
Acetato puro	75	40	15
" (solución 20%).	395 es.	210 es.	79 es.

Los ensayos con el acetato fueron hechos en vaso cerrado, para evitar pérdidas por evaporación.

Esta tabla se refiere a productos puros y no a productos comerciales, que a menudo contienen impurezas que reducen su alcalinidad. Sobre todos los carbonatos comerciales contiene frecuentemente traces de sal que los hacen muy peligrosos.

Como habrá notado más adelante, éste podría ser uno de los inconvenientes serios de trabajar durante la tintura a 80° como prescribió Joly, ya que en la práctica de la industria, se usan lógicamente productos comerciales, este unido a algunos desechos que pudieran producirse en el agregado de alcali, que tiene a 80° un límite muy bajo, podrían originar-

se desacetilaciones con todas las consecuencias previsibles.

Debemos tener en cuenta que el trabajo en fábrica, dista mucho del trabajo de laboratorio y conviene que las condiciones no sean estrictamente estrictas, para poder tener una seguridad mayor de éxito.

Joly señala un hecho muy curioso que tuvieron ocasión de constatar al realizar los ensayos para determinar el umbral de desacetilación.

Es un hecho que no había sido señalado hasta el momento.

Observaron, que en el caso de los carbonatos alcalinos, la desacetilación en lugar de crecer de manera constante con la concentración pasa por un máximo y disminuye de nuevo, hasta hacerse absolutamente nula en las soluciones saturadas (al menos a temperaturas moderadas).

Observaron por ej: que el fundente para el carbonato de sodio es muy lento a 60°, en 100 volúmenes de baño.

Obtuvieron los siguientes resultados:

Concentración en carbonato de sodio.	Desacetilación.
5 gr/litro, sea 0,7 B _é .	límite.
10 " " " 1,5 "	muy débil.
25 " " " 3,6 "	débil .
50 " " " 7 "	muy lenta .
100" " " 13 "	débil .
150" " " 18 "	comienzo.
200" " " 22 "(sol. sat. a 25° C.)	nula .

En el caso del carbonato de potasio, el fundido es mucho más neta a 40°.

<u>Concentración en carbonato de potasio</u>	<u>Deseculación.</u>
4 gr/litro	nula
8 " "	nula
20 " "	límite
40 " "	débil
80 " "	neta
160" "	very neta
240" "	neta
400" "	neta
560" "	very débil.

A temperaturas más elevadas el mismo fenómeno se repite en el caso de los dos productos, pero con un efecto amortiguado, de suerte que se tiene siempre una deseculación neta, mismo con las soluciones concentradas.

Se trata naturalmente de productos puros y no de los comerciales, a menudo mucho más peligrosos.

Joly señala frecuentemente la semejanza entre el acetato de celulosa y la lana, en su comportamiento físico y químico.

Se ve que esta analogía se encuentra también aquí, en su comportamiento frente a los agentes alcalinos, que la lana puede soportar aún en caliente, pero siempre dentro de límites de concentración bastante débiles, y bien definidos, de lo contrario la fibra es alterada. La forma en que se ma-

suficiente esta alteración es muy distinta en una y otra fibra, la lana se "afialtra", el acetato se aglutina.

Según Joly, y observando las cifras de la tabla anterior, se pueden utilizar baños cuya alcalinidad, es producida por la soda cáustica, mejor que cualquier otro agente alcalino para la estabilidad de la cuba, y trabajar hasta 30° . La condición impuesta desde ya, es no pasar 1,12 cc. de lejía de soda 36 Bf, por litro de baño. Si se tiene en cuenta que una parte notoria de la soda es utilizada para formar la sal sódica del lauro derivado, se concluye que la cantidad total de lejía 36 Bf en el baño debe ser de 1 a 2 cc. por litro según el tiempo en colorante y la intensidad del matiz buscado.

El método de tintura según Joly sería entonces el siguiente:
Tintura en agua dulce, sobre un volumen de baño que será de preferencia 30 a 50 veces el peso de la materia. Según los colorantes utilizados, intensidad del matiz requerido, el baño de tintura final debería contener por litro, al máximo (comprendidas las cantidades de $S_2O_4Na_2$ y de CH_3Na necesarias para reducir el colorante en la cuba madre).

2 a 3 gr. de $S_2O_4Na_2$

1 a 2 cc. de lejía de soda 36 Bf.

0,5 gr. de un agente mojanse ó dispersante.

Estas cantidades de $S_2O_4Na_2$ y de soda, son suficientes cuando se realiza la tintura al abrigo del aire para que el baño quede hasta el final de la tintura ligeramente alcalino y

reductor. Esto se puede controlar fácilmente usando papeles de fenilftaleína para la alcalinidad, y por otra parte papeles llamados "tina de reducción" que sirven como detectores de $S_2O_4^{2-}Na_2$. Ambas clases de papeles fueron preparados por mí en el laboratorio como indicaré en la parte práctica.

Como agentes mojantes y dispersantes Joly indica, sulfocinatos y también ciertos productos especiales como: Dispangine C B (Francolor) o el Sotamol W S (I.G.).

Los colorantes son reducidos en esta madre, en la forma que converge según el colorante y como lo indican las cartas de colorantes de las diversas casas.

La esta madre contiene como mínimo:

0,15 cc. de lejía de soda 36 Nf.

0,5 gr. de $S_2O_4^{2-}Na_2$.

0,5 gr. de agente mojante ó dispersante.

Entre las fibras en el baño de tinte a 60° , déjales 15 minutos a esta temperatura, el baño se calienta enseguida a 80° sin sacar las madejas al aire y tinte 1 hora a esta temperatura renovando seguido para favorecer la unión del colorante.

Las madejas se secan, se lavan y se oxidan en un baño que contiene por litro:

2 cc. de H_2O_2 100 volúmenes.

0,5 gr. de Ca_3HNa para llevar el pH a 8,5 aproximadamente.

Se tratan en este baño 10 minutos a 40° , luego durante media hora a 55° .

Luego se jabonan $\frac{1}{2}$ h a 80° en 5 gr por litro de jabón, y lavados primero en caliente y luego en frío.

En el caso de materias blancas suaves, el jabonado a 80° .

En el caso de materias oscuras, tiene interés porque aumenta la solidez al frote. Conviene agregar al baño de lavado 0,5 gr. por litro de $S_2O_4 Na_2$ y en todos los baños de enjuague, así como en el baño de oxidación 0,5 gr. por litro de un producto disipante como el Altabox FO. de Ciba, o el Fosagal O de la I.G.

Siempre que sea posible hay que evitar poner 1 cc. por litro de lejía de soda $36 N^{\circ}$, sino se corre el peligro de producir la desacetilación.

En el caso de materias medianas, se puede trabajar, con 1,4 cc en total de lejía de soda $36 N^{\circ}$, mientras para materias oscuras se puede llegar hasta 2 cc. por litro. En este último caso, será sin embargo prudente un ensayo previo, para asegurarse de la ausencia de desacetilación del acetato.

Joly y sus colaboradores han hecho ensayos con los sig. colorantes:

Amarillo Solanturán J. (Francolor)

Amarillo Ciba G (Ciba).

Amarillo Santotrans G (Santox)

Amarillo Indanturán FF.HK (I.G.)

Amarillo Intenso 43K (I.B.)
Amarillo Naranja 3F (Frascolor).
Rosa Brillante Solentone R (Frascolor)
" " " B (")
Rosa Ciza R (Ciza)
Rosa Naranja 3 B (Frascolor).
Rosa Ciza R R N (Ciza)
Indigo 2R y 4 B. (Frascolor)
Azul Ciza 2B (Ciza)
Azul Marino Solentone 3F (Frascolor)
Verde Naranja B (I.B.)
Negro Intenso para impresión B superficial (I.B.)
" " " " N. " (I.B.)

Recomiendo, para decirlo del método de Joly que consiste en trabajar a 20°. con una cantidad pequeña de CM N bien establecida y algún agente dispersante.

Este método tiene lógicamente la ventaja de que los colores obtenidos han de ser muy sólidos, pero el hecho de que las condiciones sean tan estrictas, le resta desde ya posibilidades de empleo en la práctica. Como voy a iniciar más adelante, creo que lo más conveniente, es tratar de usar aquellos colorantes de tina, fácilmente bastantes, que permitan su uso a bajas temperaturas y que se ven favorecidos por el empleo de poco Alcalí.

PART B - PRACTICA.

1

Determinación del δ de acetato en el acetato de celulosa.
La determinación del δ de acetato en el acetato puede hacerse por varios métodos como he consignado en la parte teórica.

En el laboratorio he realizado, determinaciones de este tipo por diferentes métodos.

1) El método siguiente tiene la ventaja de ser extraordinariamente sencillo, probablemente el más sencillo, de todos los métodos citados para este objeto. Fue dado por el laboratorio de Louis Foulon en Francia, y lo cité en la parte teórica de este trabajo, como n) de 1).

Procedí en la sig. forma:

Pesé exactamente una cantidad de almidón (acetato de celulosa que se hizo opaco por el agregado en la masa de un pigmento, en este caso TiO_2).

Esto se coloca en un frasco de tapa esmerilada, y se agregan 50 cc. de acetona para conseguir una buena disolución. Se añade gota a gota y agitando constantemente 40 cc. de CH_3I . El CH_3I , comienza a hervir muy lentamente y acompañado de agitación vigorosa, para disminuir en lo posible los errores que podríamos producir; al empezar a inmovilizarse el acetato. Esto puede observarse en el caso de su masa, CH_3I , lo que traería errores a la determinación. Trabajando en esta forma se reducen al mínimo esos errores.

Luego se deja reposar $\frac{1}{2}$ h., al cabo de la cual se titula el exceso de CH_3I combinado con $Ag_2H_2N_2$.

Se usó el fenolftaleína como indicador.

Se aplicó la fórmula sig:

$$\% \text{ ácido} = \frac{(n-n') \cdot 30 \times 100}{P \times 1000}$$

Se hizo la determinación sobre alburno que habiendo sido tratado exactamente en las mismas condiciones, con colorantes de la viscosa, uno de ellos tomó el colorante un poco más que el otro. La diferencia de tonalidad es poca, y las determinaciones realizadas, indican que si bien efectivamente hay una parcial desacetilación, ésta es muy poca.

Las muestras siguientes fueron las usadas en la determinación.

Determinaciones realizadas con la muestra I.

1a. Determinación. P 1,6
 n' 11,7
 n 40

$$\% \text{ ácido} = \frac{(28,3 \times 30 \times 100)}{1,6 \times 1000} = 53,2$$

2a. Determinación:

$$P = 1,56$$

$$n' = 11,56$$

$$n = 40$$

$$\% \text{ acético} = \frac{(28,44) \times 30 \times 100}{1,563 \times 1000} = 53,8 \%$$

Determinaciones realizadas en la muestra II.

1a. Determinación:

$$P = 1,413$$

$$n' = 15,56$$

$$n = 40$$

$$\% \text{ acético} = \frac{(24,44) \times 30 \times 100}{1,413 \times 1000} = 52\%$$

2a. Determinación:

$$P = 1,42$$

$$n = 40$$

$$n' = 15$$

$$\% \text{ acético} = \frac{(2,5) \times 30 \times 100}{1,42 \times 1000} = 52,8\%$$

En la parte técnica, cité diversos métodos que pueden utilizarse para determinar el porcentaje en acético del acetato de celulosa, cuando éste está teñido, sobre todo con colores fuertes, como el caso que voy a citar.

Los métodos usados por mí en la práctica fueron los siguientes:

1) Caso de hilos teñidos al 2% sobre el peso de la fibra

con Escarlata cibeaste.

El procedimiento usado es exactamente = al anterior pero en vez de usar fenolftaleína como indicador, se usó el método potenciométrico, para establecer el final de la reacción.

Se pesó exactamente 0,2 gr. se disolvió en acetona, se agregó la OH Na procediendo a a como se indicó en el caso anterior. Después de $\frac{1}{2}$ hora se tituló con SO_4H_2 , dando el salto de la aguja del potenciómetro el final de la reacción.

Las determinaciones realizadas son las siguientes:

1a. determinación:

$$P = 0,2$$

$$n = 40$$

$$n' = 5,1$$

$$\% \text{ ácido} = \frac{(34,9) \times 30 \times 100}{0,2 \times 1000} = 53\%$$

2a. Determinación:

$$P = 0,2 \text{ gr.}$$

$$n = 40$$

$$n' = 5,4$$

$$\% \text{ ácido} = \frac{(34,6) \times 30 \times 100}{\times 1000} = 52,5 \%$$

Determinaciones análogas a las precedentes fueron hechas con muestras teñidas con Rojo colitón y Escarlata Soteci.

La muestra que figura en la página siguiente está teñida

con Escuplate cibacst y fue la que se usó en las determinaciones citadas.

Otro método usado para el caso de muestras teñidas que impedirían ver el viraje del indicador es el sig.:

El procedimiento fue usado por mí, para muestras teñidas con Rojo Calitón y Escuplate Sotodil, es el mismo usado hasta ahora, hasta el momento de la titulación, como se indicó en la teoría.

Determinaciones realizadas con muestra teñida con Rojo Calitón.

Se pesó exactamente 0,15⁴ gr. de muestra. Se añadió la sustancia, la sola clásica en la forma ya indicada, y se dejó separar $\frac{1}{2}$ hora.

En este momento se añadió 15 cc. de Cl_2C agitando vigorosamente durante $\frac{1}{2}$ minuto. El Cl_2C absorbió el colorante que quedó formando una capa separada. Como la solución quedó li-

garanteada rosada, usó Azul de bromotimol como indicador.

Las determinaciones realizadas son las sig:

Con muestra teñida con Rojo Calitón:

$$P \quad 0,184$$

$$n \quad 40$$

$$n^{\circ} \quad 7,52$$

$$\% \text{ ácido} = \frac{(32,38) \times 30 \times 100}{0,184 \times 1000} = 52,8\%$$

Con muestra teñida con Escarlata Setafil se procedió en la misma forma anterior obteniéndose los sig. resultados.

$$P \quad 0,190$$

$$n \quad 40$$

$$n^{\circ} \quad 7,7$$

$$\% \text{ ácido} = \frac{(32,3) \times 30 \times 100}{0,190 \times 1000} = 51\%$$

Las muestras sig. fueron las usadas en la determinación:

Muestra IV: Tintura con Rojo Calitón.

Muestra V: Tintura con Escarlata Setafil.

Los autores Frank H. Colst y Elizabeth Martin, realizaron el

Con estos datos construí el gráfico de la pág. siguiente. Las determinaciones las hice con potenciómetro, usando hilado acetato Rhodia de 75 Denier, para el cual Rhodiace-
ta especifica 53,4 % de ácido acético.

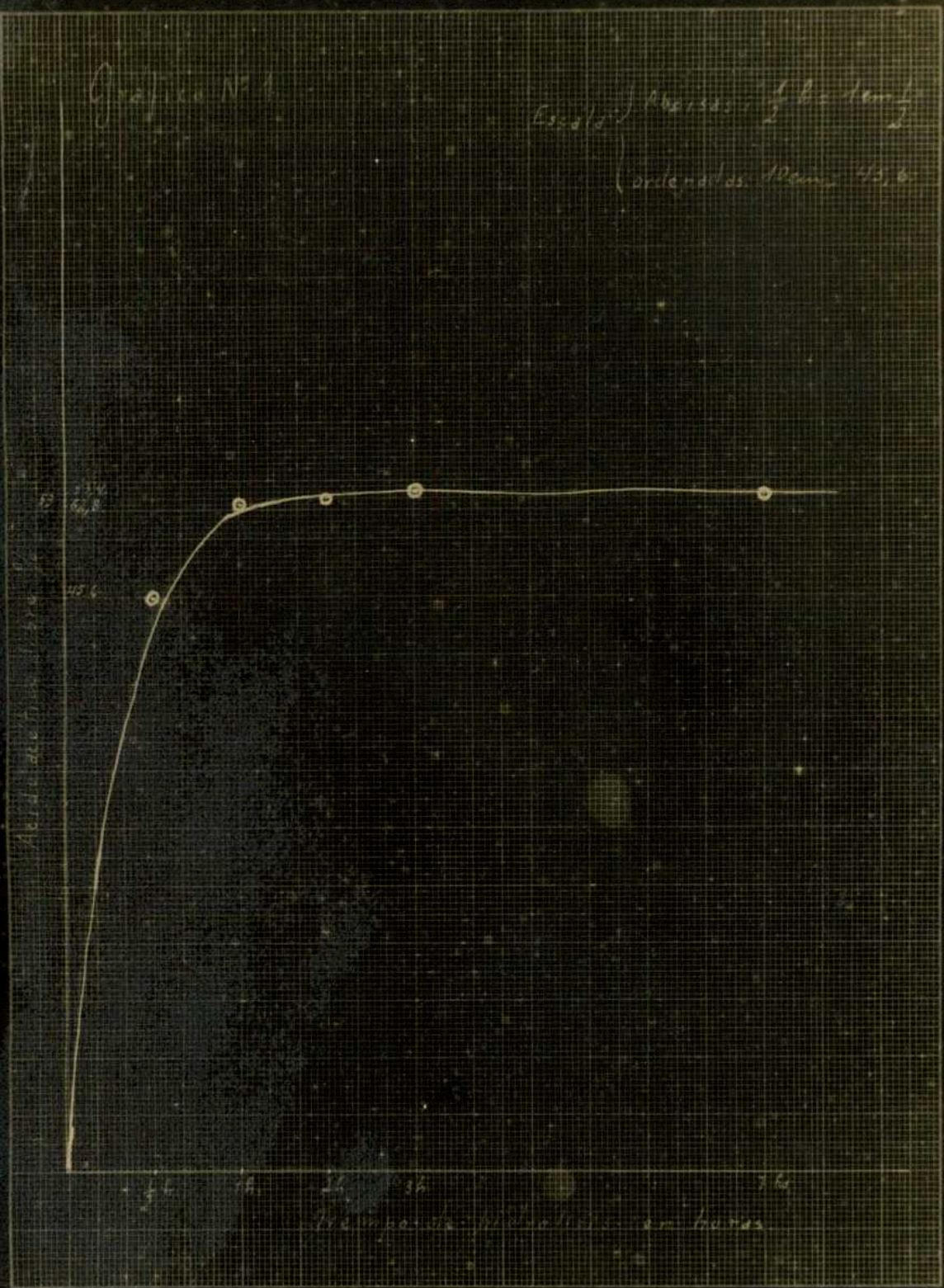
Para facilitar el uso del potenciómetro, dado que los elec-
trodo deben estar sumergidos en la solución, usé en vez
de 10 cc. de CH_3Na , 100 $\frac{\text{cm}^3}{10}$ de CH_3Na .

Antes de empezar la titulación se debe agregar, 10 $\frac{\text{cm}^3}{10}$
de SO_4H_2 , lo que nos da en total un volumen que permi-
te mantener en posición correcta los electrodos y hacer una
buena titulación.

Gráfico Nº 1

Escola) Associação de Estudantes

(ordenados: 1º, 2º, 3º, 4º)



Principais características em termos

Se observan diferencias según que se haga la saponificación al estado fibroso ó en solución, obteniéndose por lo tanto curvas de diferente aspecto.

Puede decirse en general que concluyendo la saponificación en solución, ésta es total al cabo de $\frac{1}{2}$ hora. La saponificación al estado fibroso, puede variar según el método que se emplee, pero requiere en general más tiempo, haciéndose completa recién al cabo de 2 horas.

También se observan diferencias según que se haga la saponificación con OH Na o OH K .

El OH K , saponifica más rápidamente que el de sodio.

Esto ya fue hecho notar por los autores citados anteriormente como indica el trabajo publicado por el Journal of The Textile Institute Vol XXVIII No.4 de Abril 1947.

Para confirmar ésto, se puede observar el gráfico de la pág. siguiente que fue construido en base a datos obtenidos por mí en el laboratorio.

Para hacer esta determinación procedí en la siguiente forma, que me resultó la más cómoda de acuerdo a los medios de que dispongo en el laboratorio.

Partí de 4 muestras de 0,2 gr. cada una de hilado acoto No. 75 Denier, que coloqué en vasos con 5 cc. de solución saturada de Cl Na . y 100 cc. de OH Na $\frac{N}{10}$.

La muestra: A los 30 minutos agregué en el primer vaso,

10 cc. de $30\frac{H}{4} \frac{N}{210}$, dejé esperar media hora y titulé, usando fenilftaleína como indicador. Encontré que el acetato de celulosa que originalmente tenía 53,4% de acético, se había desacetilado teniendo sólo 8% de acético, a esa altura de la experiencia.

2a. Muestra: A los 60 minutos, agregué en el 2o. vaso 10 cc. de $30\frac{H}{4} \frac{N}{10}$, procediendo exactamente igual que en el caso anterior. Encontré que el acetato de celulosa había disminuído su % en acético a 1,3 %.

3a. Muestra: A los 90 minutos y en la misma forma que para los anteriores, calculé 52,8% de acético libre, es decir, que el acetato de celulosa, sólo tenía 0,6% de acético.

4a. Muestra: A las 2 hs. $\frac{1}{2}$, hice una determinación para confirmar si efectivamente el acetato de celulosa utilizado, tenía 53,4% de acético. La experiencia fue confirmatoria.

Esta experiencia fue hecha con solución de CH Na. preparada por mí en el laboratorio.

La misma experiencia exactamente, fue realizada con CHK, usando solución $\frac{N}{10}$ que preparé en el laboratorio.

Para que las condiciones del ambiente, temperatura, humedad, etc., fueran exactamente iguales, hice las determinaciones con CHNa. y CHK, simultáneamente, dentro de lo que me fue posible, ya que trabajé sola.

Los datos que obtuve para el CHK, son bastante semejantes, pero indican que este álcali, saponifica más rápido que el de Na.

Las curvas como inicia el gráfico muestran una pequeña diferencia:

Saponificación con CH Na.

Tiempo en hs:	0 hs.	$\frac{1}{2}$ h.	1 h.	1h. $\frac{1}{2}$
Acético %	53,4%	45	1,4%	0,6%

El gráfico lo construyo, considerando el acético liberado % siendo entonces los datos:

A la $\frac{1}{2}$ hora el acetato de celulosa liberó 45,4% de acético, a la hora 53% y a la hora y media 52,8% terminando de perder la totalidad del acético a los 2 horas.

Saponificación con CHK.

De acuerdo con mis determinaciones, el acético del acetato de celulosa es liberado en la sig. forma:

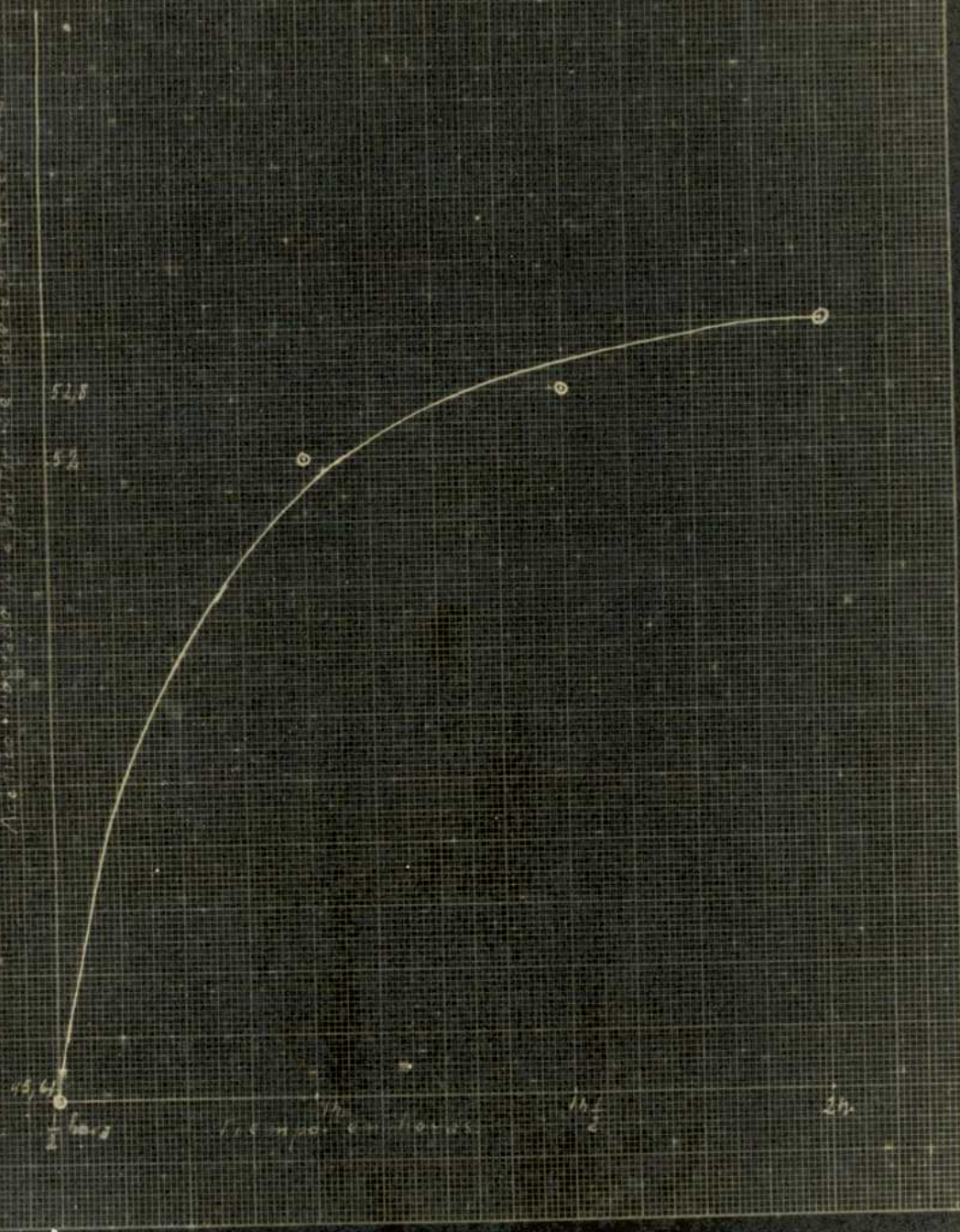
A la $\frac{1}{2}$ hora, 47%, a la hora 52,5%, a la hora y media encontré 53,3%, lo que indicaría que la saponificación ya es prácticamente total.

Para exactitud en la construcción de los gráficos, considere en el 1o., como punto 0: 53,4% para ordenadas y $\frac{1}{2}$ hs. para abscisas y en el 2o. 47% para ordenadas y $\frac{1}{2}$ h. el valor de abscisas.

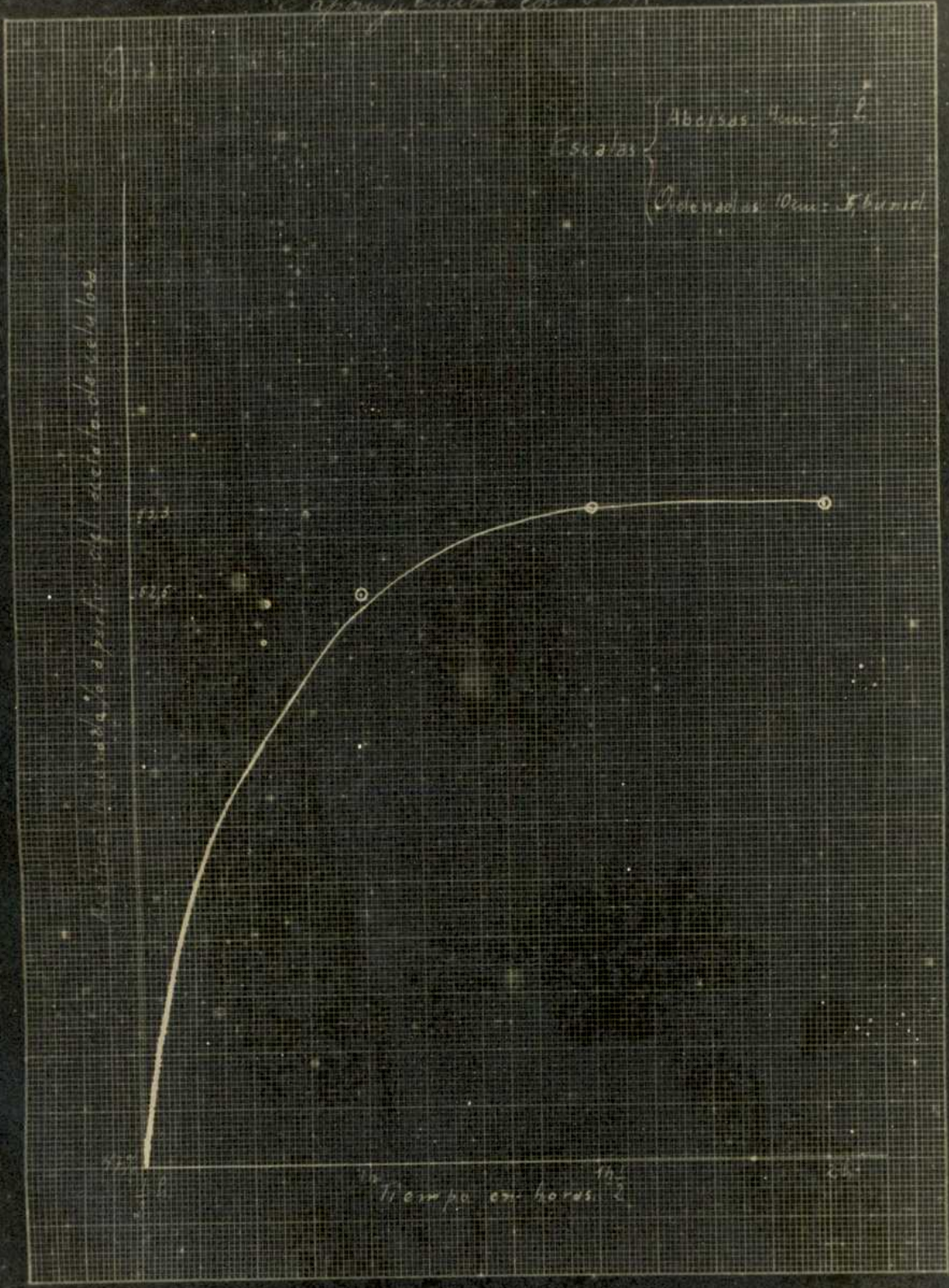
Quinta 1972

Escala x (Abscisa: $\text{cm} = \frac{1}{2} \text{h}$)
Escala y (Ordinada: $\text{cm} = 66 \text{v}$)

Medida integrada de la actividad eléctrica



Integración en PHK



Distancia en función del tiempo de vuelo

Tiempo en horas

Como ya dije anteriormente, la saponificación del acetato de celulosa es bastante más rápida cuando ella se verifica en solución en vez de al estado fibroso.

Las curvas características de la saponificación al estado fibroso empleando como álcali el Ca No. estarían representadas por la del gráfico No. 1.

Para obtener la curva característica de la saponificación del acetato de celulosa en solución, utilicé lo mismo que para la determinación al estado fibroso, hilado acetato Rhodia de 53,4% de acético, 75 Denier.

Como método apliqué el más sencillo, que es el indicado por el laboratorio de Reims Paulsac.

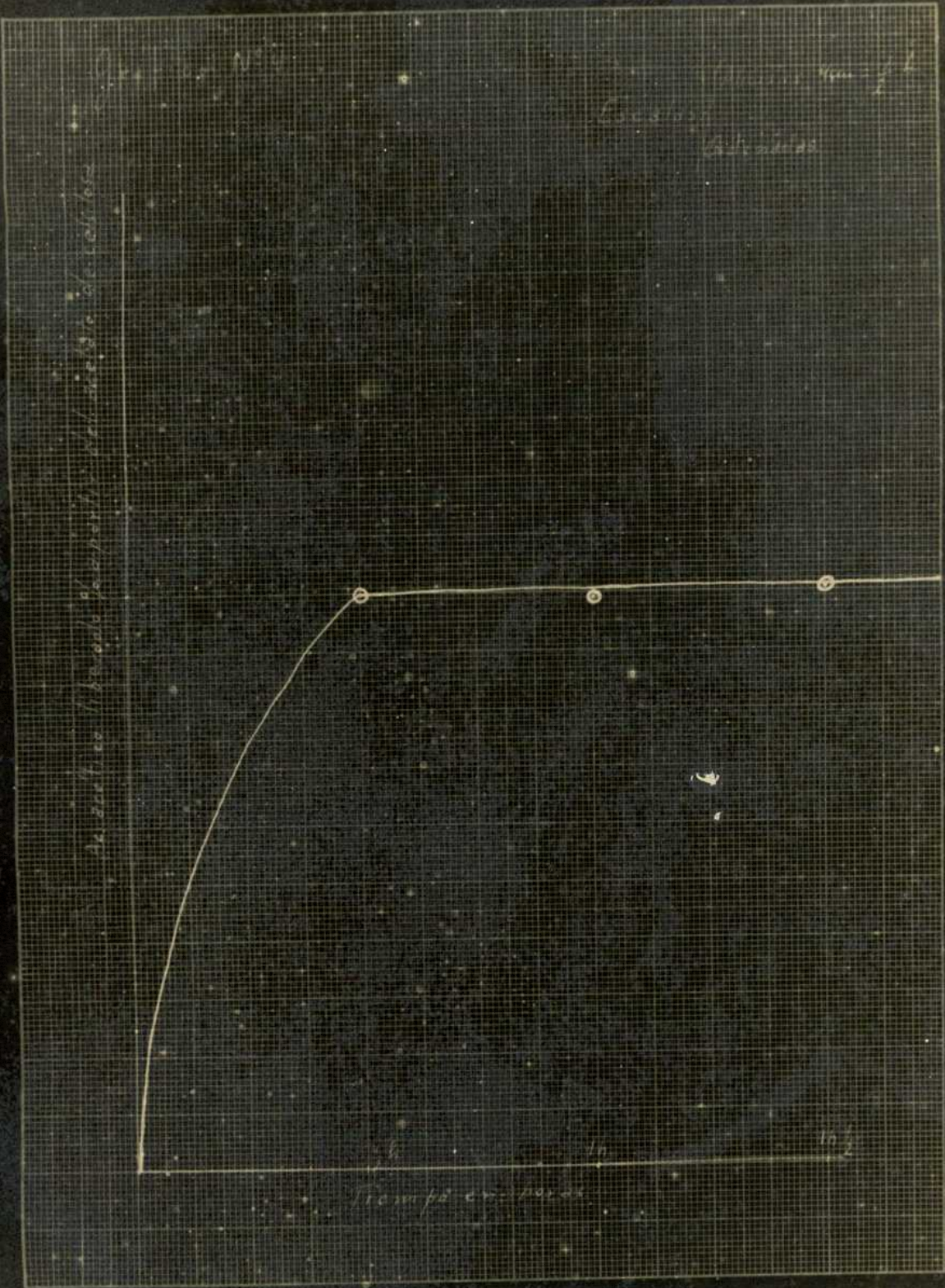
la media hora la saponificación es completa como lo aprueban las determinaciones realizadas a la 1 y $\frac{1}{2}$ hs. y 2 hs., que dan valores prácticamente coincidentes.

En esta determinación se usó fenilftaleína como indicador, para proceder en las mismas condiciones que cuando hice la saponificación al estado fibroso.

Los datos obtenidos y con los cuales se construyó el gráfico No. 4., son los siguientes:

Tiempo de saponificación	$\frac{1}{2}$ h.	1 h.	$1\frac{1}{2}$ h.	2 hs.
Acido acético liberado %	53,4%	53	53,3	53,5

De la comparación de este gráfico y el No. 1 correspondiente a la saponificación al estado fibroso surge evidentemente que la saponificación en solución es más rápida.



Dada la facilidad de saponificación del acetato de celulosa todas las experiencias realizadas con el fin de teñir esta fibra con los colorantes de tina, deben cuidar expresamente esa cuestión. Es decir, debe cuidarse muy especialmente la alcalinidad de los baños.

De acuerdo con la idea de Joly, ya mencionada en la parte teórica, es de gran interés determinar lo que se llama el umbral de desacetilación. Esto es la máxima cantidad de álcali, que puede contener un baño, para no causar la saponificación del acetato de celulosa.

Dicho esto en esta forma, no tiene prácticamente sentido, ya que la facilidad de saponificación depende enormemente de la temperatura y también del tiempo.-

Por ej. una cantidad de OH Na. que causa saponificación a 80° puede no causarla a 40°. Como así también; una misma cantidad de OH Na. a una misma temperatura, puede causar saponificación al cabo de dos horas, dejando inalterado el acetato, si la experiencia dura sólo una hora.

De acuerdo con esto y teniendo en cuenta que el umbral de desacetilación tiene valores muy diferentes, según el álcali que se trate, se hicieron una serie de experiencias para determinar esos valores.

Las determinaciones se hicieron trabajando 1 h. a 50°, y los álcalis empleados fueron: OH Na. CHK, CO_3K_2 , CO_3Na_2 , sol. 20% de NH_3 y trisfenilamina.-

Se trabajó con una relación de baño $\frac{1}{100}$ empleando 5 gr. de

acetato de celulosa en forma de malla, en un baño de 500 cc. El objeto de emplear un volumen grande de baño, es el de disminuir al mínimo, los errores, al determinar la cantidad de Alcalí correspondiente al umbral de saponificación.

Esta determinación fue hecha así:

Tomando en cuenta que determinaciones análogas fueron realizadas por Joly y otros químicos de la Sociedad Química, se supusieron exactas estas determinaciones, se hicieron las correspondientes soluciones, con las concentraciones indicadas y en ellas, llevadas previamente a 60° , se sumergieron las mallas de acetato de celulosa.

Como esas determinaciones podrían no ser exactas, se hicieron soluciones con concentraciones levemente inferiores, y lo mismo otras con concentraciones ligeramente superiores.

Así por ejemplo, para el CH Ha Joly indica como valor para el umbral de desacidificación a 60° 0,6 gr. de CH Ha. para por litro. Se hizo una solución a esta concentración y luego soluciones 0,4 gr. por litro, 0,5 gr. por litro, 0,55 gr. por litro, 0,65 gr. por litro, 0,7 gr. por litro y 0,8 gr. por litro.

Las pesadas realizadas para esta experiencia como para todas las experiencias realizadas en general pudieron hacerse con gran exactitud, por poseer el laboratorio una balanza de precisión con escala graduada sobre vidrio al mgr. haciéndose las lecturas con lupa. La balanza es de lectura muy rápida por tener amortiguación, e escala de aire.

Las determinaciones realizadas condujeron a la siguiente tabla de valores que confirman los obtenidos por Joly:

Interval de desecstificación: 1 h.60^o.

CH Na. puro.	0,6 gr. por litro
CH Na solución 36 Bf	1,5 cc.
CHK pura	0,8 gr. por litro
CO ₃ K ₂ anhídrido	4 gr. por litro.
CO ₃ Na ₂ anhídrido	5 gr. por litro.
Solución 20% HCl	210 cc.
Tristearil estear	400 gr. por litro.

El control del grado de desecstificación en todas las experiencias fué hecho, verificando la solubilidad en acetona y la tinte con un colorante directo. Yo usé el Azul puro diazol MF de Kahlbaum, usando solución 1g/cc. Este colorante tiene la propiedad de reaccionar absolutamente el acetato cuando éste no representa desecstificación ninguna. Por el contrario si está desecstificado total ó parcialmente, en mayor ó menor grado se tinte, y el color obtenido será en consecuencia de mayor ó menor intensidad respectivamente.

En las muestras siguientes se puede observar como un género de acetato de celulosa que aparentemente no muestra ningún signo de desecstificación, por su brillo, tacto, etc., está parcialmente desecstificado, como indica el ensayo de tinte con el Azul puro diazol.

Para hacer este ensayo se procede así: Se disuelve muy bien 1 gr. de colorante en 1 l. de agua, dulce. Se usó agua de 0,5 grados hidrotimétricos, titulada con solución de jabón de Marsella.

Esta misma agua es la que se usó para todos los ensayos que vamos a ver más adelante.

Cincuenta cc. de esa solución la/cu de colorante se calientan a 75° y se deja unos 5 min. la muestra dentro, se seca, se enjuaga bien y se observa el color resultante. El ensayo muestra que ese género de acetato está levemente desacetilado.

Dijo que también la desacetilación puede comprobarse por solubilidad en acetona.

Efectivamente, el acetato de celulosa, que cuando tiene 53,4% de acético es completamente soluble en acetona, dando una solución perfectamente límpida, a medida que se va desacetilando, empieza a disolverse más lentamente, y deja residuos filamentosos.

En un tubo de ensayo, se introducen los hilos de el género de acetato de celulosa, se echa la acetona y se agita vigorosamente el tubo, sin introducir ninguna varilla, que podría arrastrar algún filamento y restar válido el ensayo.

Conviene este ensayo para colores oscuros, siendo en cambio para colores claros, de mayor eficacia, la tintura con el Azul puro diazol.

En cuanto a la relación de baño, es decir la relación entre el peso de la fibra a teñir y el volumen de baño de tintura, tiene una gran influencia sobre la saponificación.

Si bien esta influencia es muy notoria, cuando se trabaja a temperaturas elevadas, como trabajé Joly según indiqué en la parte teórica, es en cambio mucho menor trabajando a temperatura baja. A esta temperatura, (yo trabajé en mis experiencias a 25°) el volumen de baño influye poco, tanto que yo usé relación de baño $\frac{1}{100}$ por ser la que me resultó más cómoda. Dado que las concentraciones a usar son en general chicas, un volumen grande de baño permite hacer estas mediciones, con más exactitud.

El dispositivo usado, consiste en un vaso de vidrio y una varilla acodada de manera que la madeja esté constantemente sumergida en el baño de tintura, ó bien en el baño anterior a la tintura, como en el caso que tengo las madejas media hora en un baño hidro-alcohólico que hincha la fibra y favorece la adsorción de colorante en el baño siguiente.

Teniendo en cuenta la gran facilidad que presenta la viscosa para teñirse, como consecuencia en gran parte de la facultad que tiene para adsorber agua y por lo tanto solución de colorante, se pensó en someter al acetato de celulosa, que tiene esta propiedad enormemente disminuída, en baños llenados

"hinchadores" del acetato.

El uso de estos agentes que pueden ser muy variados está siempre supeditado a una condición.

Esta condición ineludible es la de no disminuir la resistencia de la fibra, como así también no modificar sus propiedades, brillo, tacto, etc.

El acetato de celulosa, se "hincha" en presencia de esos agentes, y aumentando su superficie absorbe el colorante con más facilidad.

Haciendo el ensayo comparativamente, entre un acetato que estuvo sumergido en un baño "hinchador" y otro que no lo estuvo, sustituyéndolos, en presencia de la misma cantidad de colorante, a la misma temperatura y el mismo tiempo, el acetato tratado se tinte con color más intenso que el no tratado.

Los agentes más comúnmente empleados con este fin son: glicol, tiodistilen glicol, alcohol etílico, aceite de pino, xetol (metil ciclo hexanol), etc.

Se prohíbe a usar baños con cantidades crecientes de alcohol, usándose alcohol desnaturalizado en las siguientes proporciones:

- | | |
|---------------|---------------------|
| 1) 20 alcohol | 80 H ₂ O |
| 2) 30 alcohol | 70 H ₂ O |
| 3) 40 alcohol | 60 H ₂ O |
| 4) 50 alcohol | 50 " |
| 5) 60 " | 60 " |

Se llegó a la conclusión de que la mejor proporción es la de 40 de alcohol, 60 de agua, pues conservando perfectamente el hilo la misma resistencia absorbe con mayor facilidad el colorante, obteniéndose un rendimiento superior.

Para verificar la variación de resistencia del hilo, se hicieron ensayos serigráficos que dieron como resultado las curvas de las pág. siguientes.

Se ve que el hilo conserva más ó menos la misma elasticidad y por ende se ve que su resistencia que expreso en gr./denier permanece más ó menos constante.

Los gráficos adjuntos son ensayos serigráficos, correspondientes a hilados Rhodia, que estuvo sometido durante $\frac{1}{2}$ h. en un baño a 25°. con las cantidades indicadas de alcohol desnaturalizado y agua.

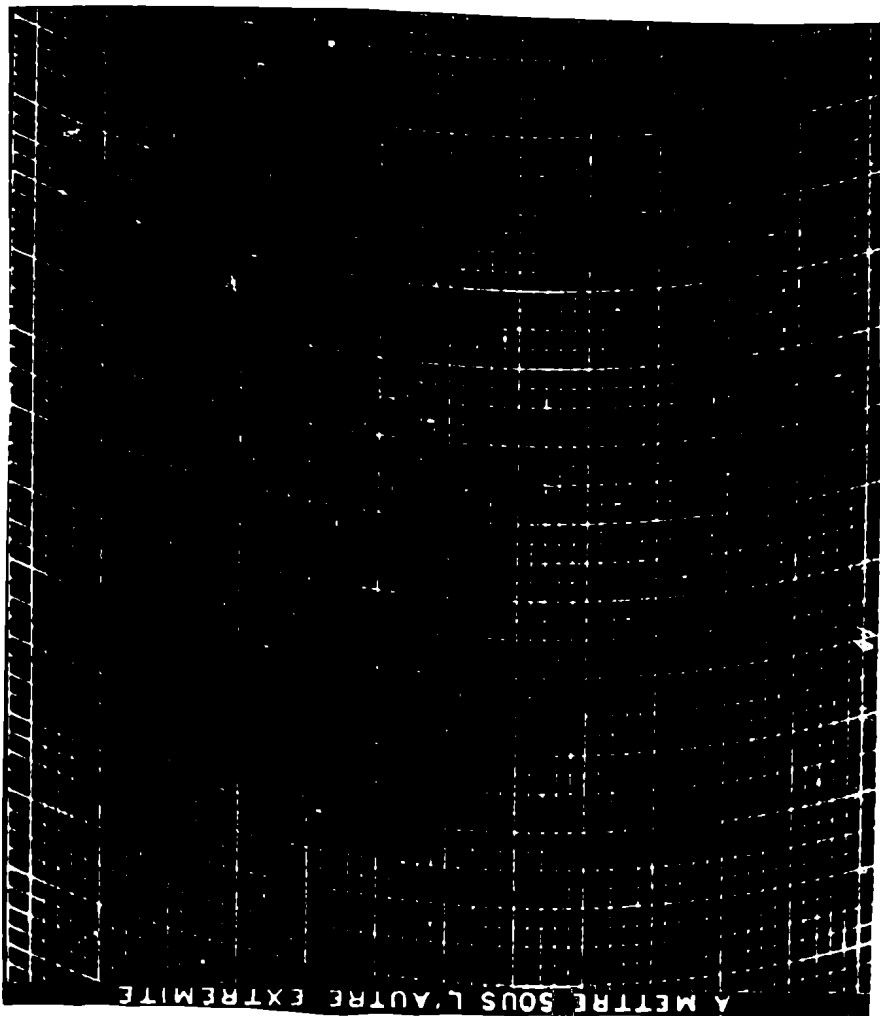
Pasada la relación 40 alcohol, 60 agua, no se nota un incremento en la absorción de colorante, es decir que esta relación es la óptima.

Las determinaciones de este gráfico (3) corresponden a hilado, que estuvo sometido 1 hora, en baño con la proporción 60 de agua, 40 de alcohol, a 25°.

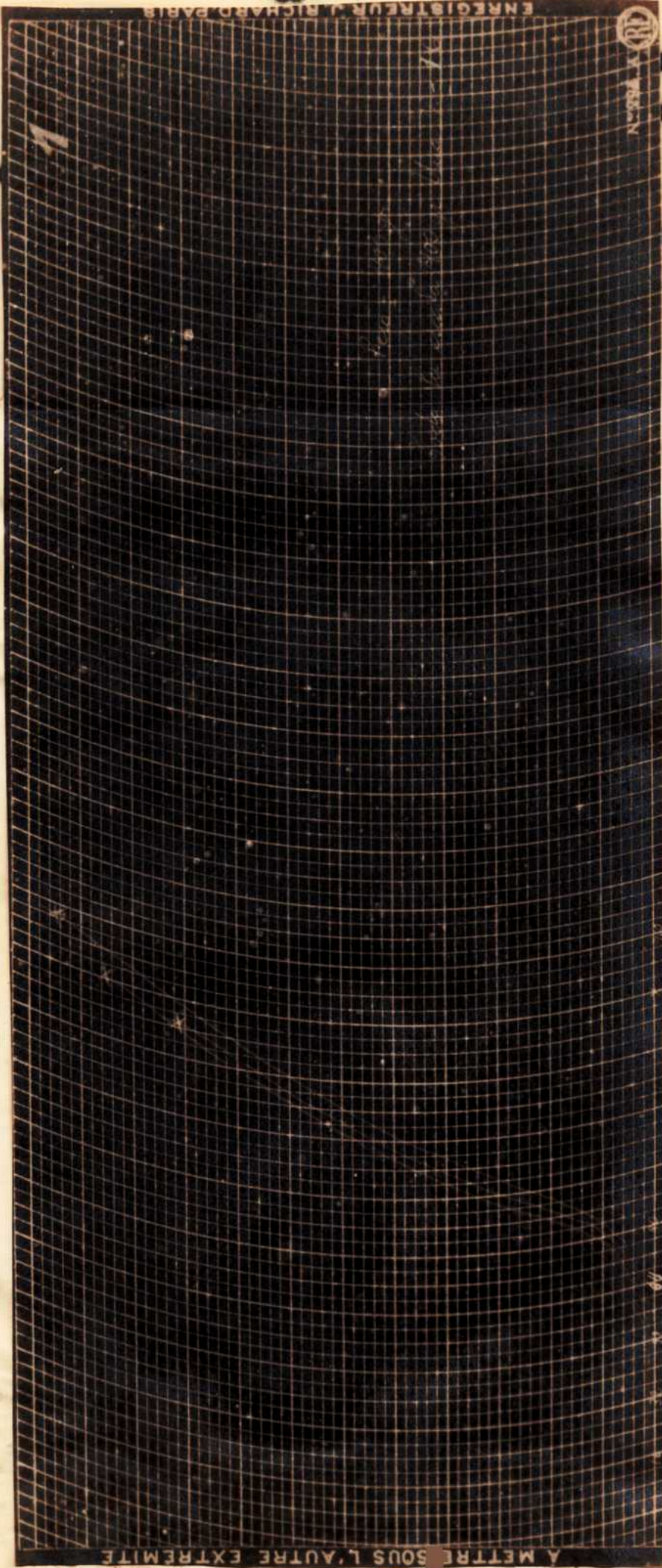
Se usó como indica el gráfico, pesa de 400 gr.

El cálculo de la resistencia en gr/denier es muy aproximadamente 1,5

$$R = \frac{1}{100}$$



ENREGISTREUR RICHARD PARIS



responen a
con la propor-

may aproxima-

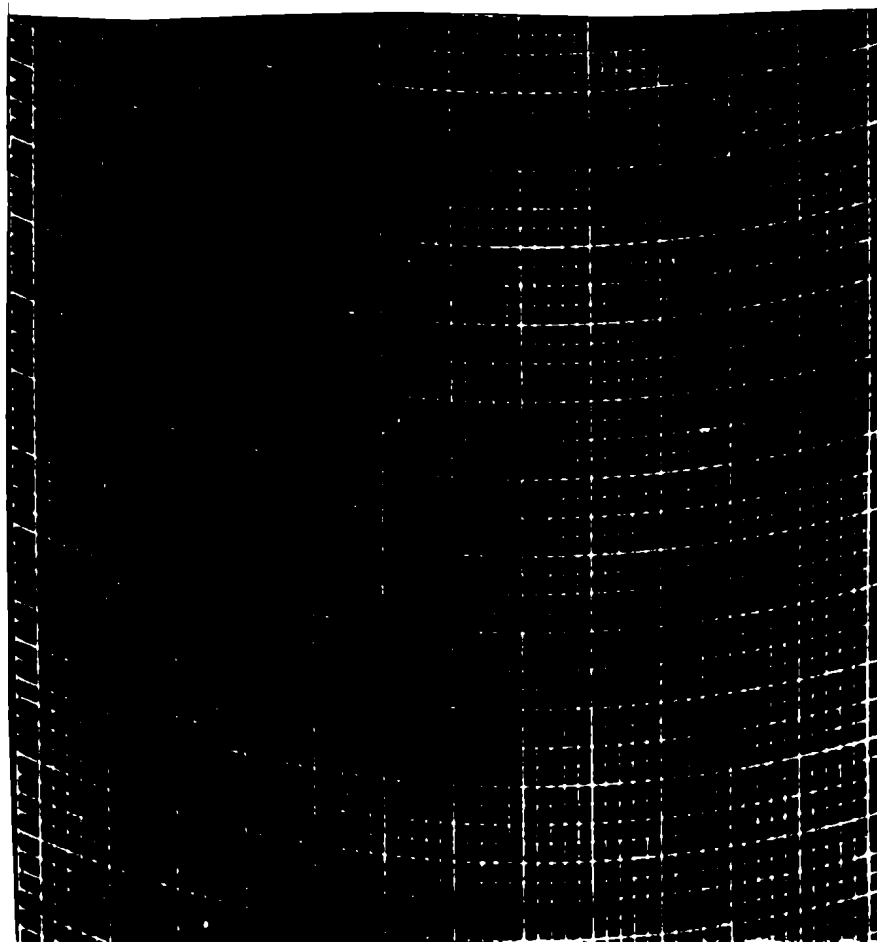
$$R = \frac{1}{100}$$

A METRE SOUS L'AUTRE EXTREMITÉ

Gráfico correspondiente a hilado acetato que estuvo sometido 1 h. a 25°. en un baño de 50 alcohol, 50 agua.

Se usó pesa de 250 gr. El cálculo de una resistencia en gr/denier, de muy $\hat{=}$ 1,6.

Relación de baño durante la experiencia R: $\frac{1}{100}$



ENREGISTREUR J. RICHARD, PARIS



estave soneti-
agua.

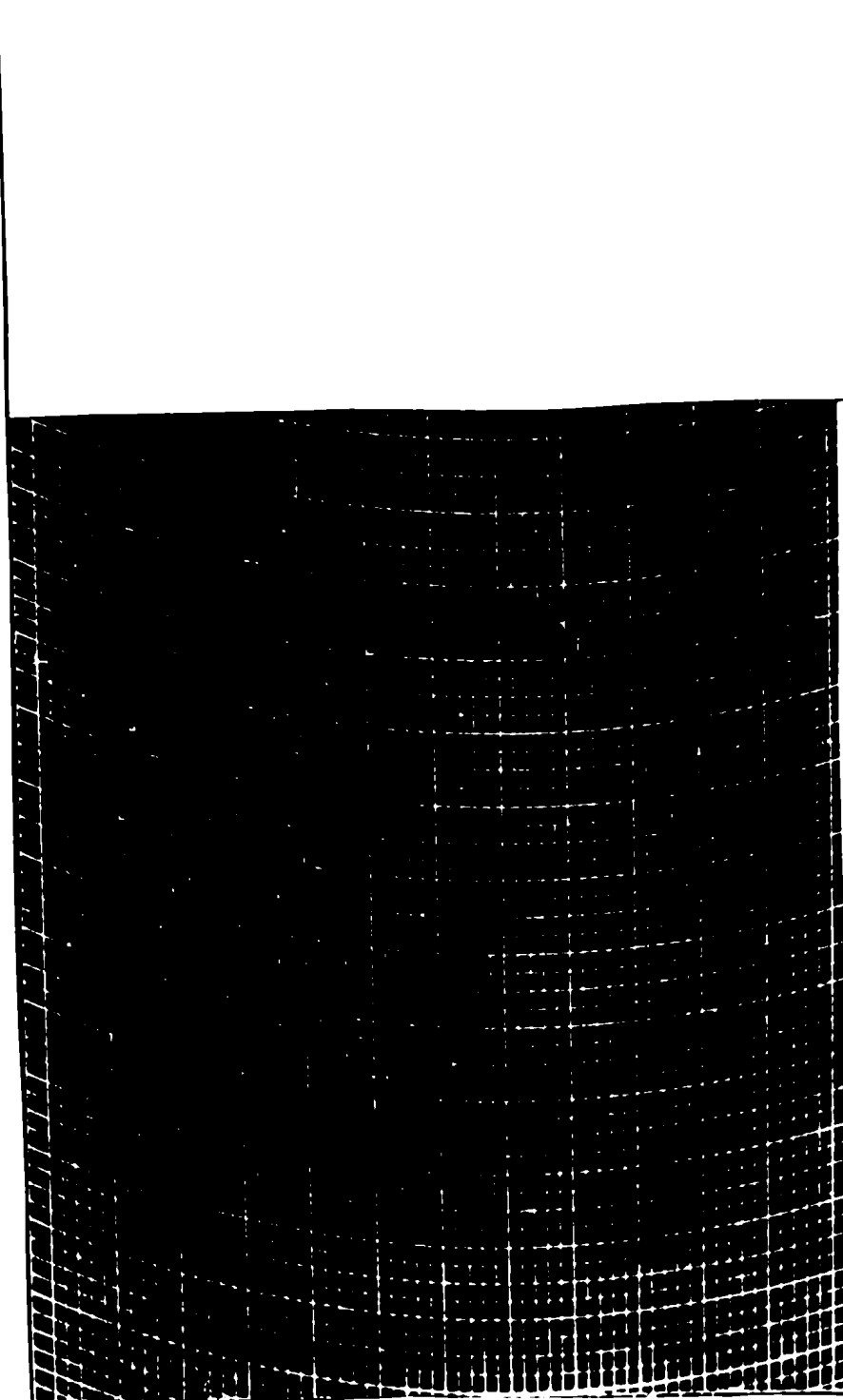
sistenda en gr/

1
00

Este gráfico corresponde a hilado Rhodia, estado secado
1 h. a 25°, en un baño de 30 agua, 70 de alcohol.

Se usó pesa de 400 gr. El cálculo conduce a una resistencia
en gr/tuériz de muy aproximadamente: 1,36.

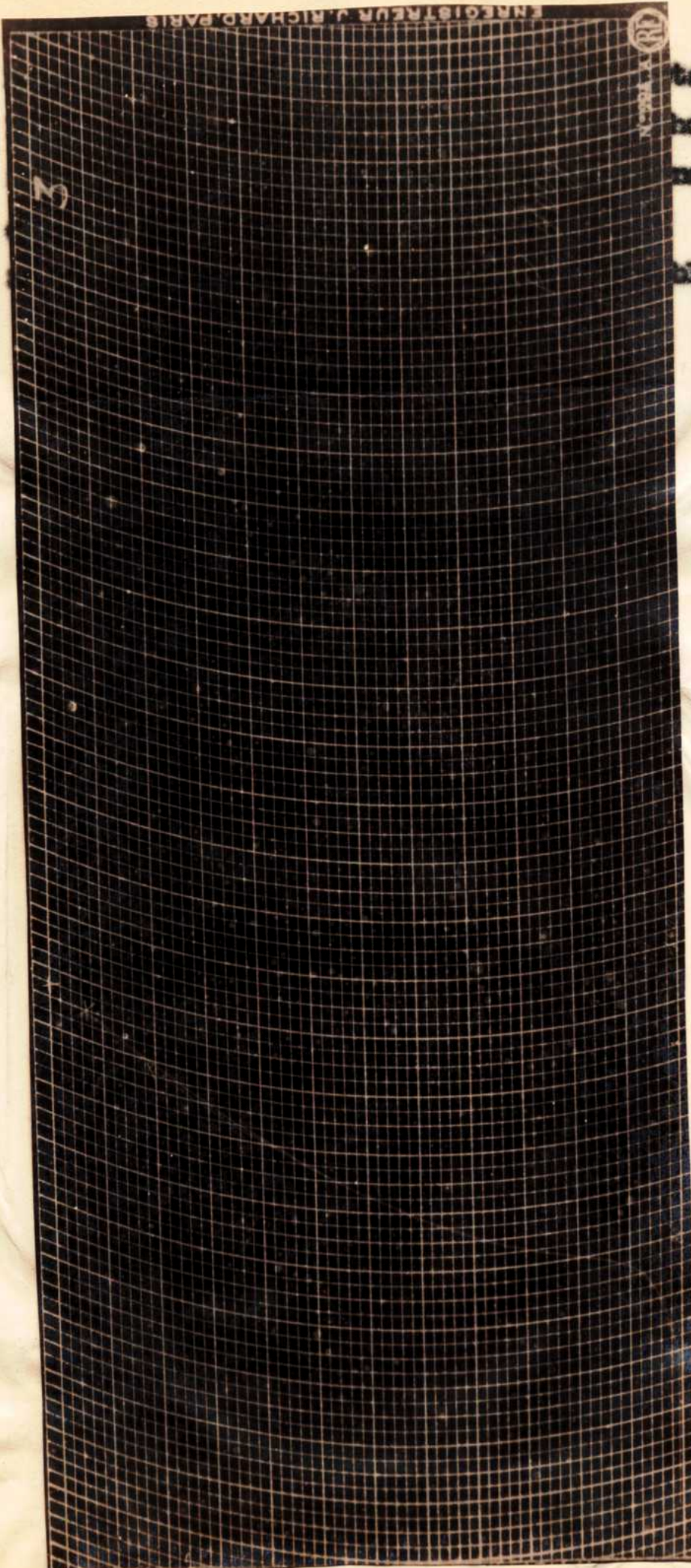
Se ve que la resistencia ya disminuyó apreciablemente.



ENREGISTREUR J. RICHARD PARIS



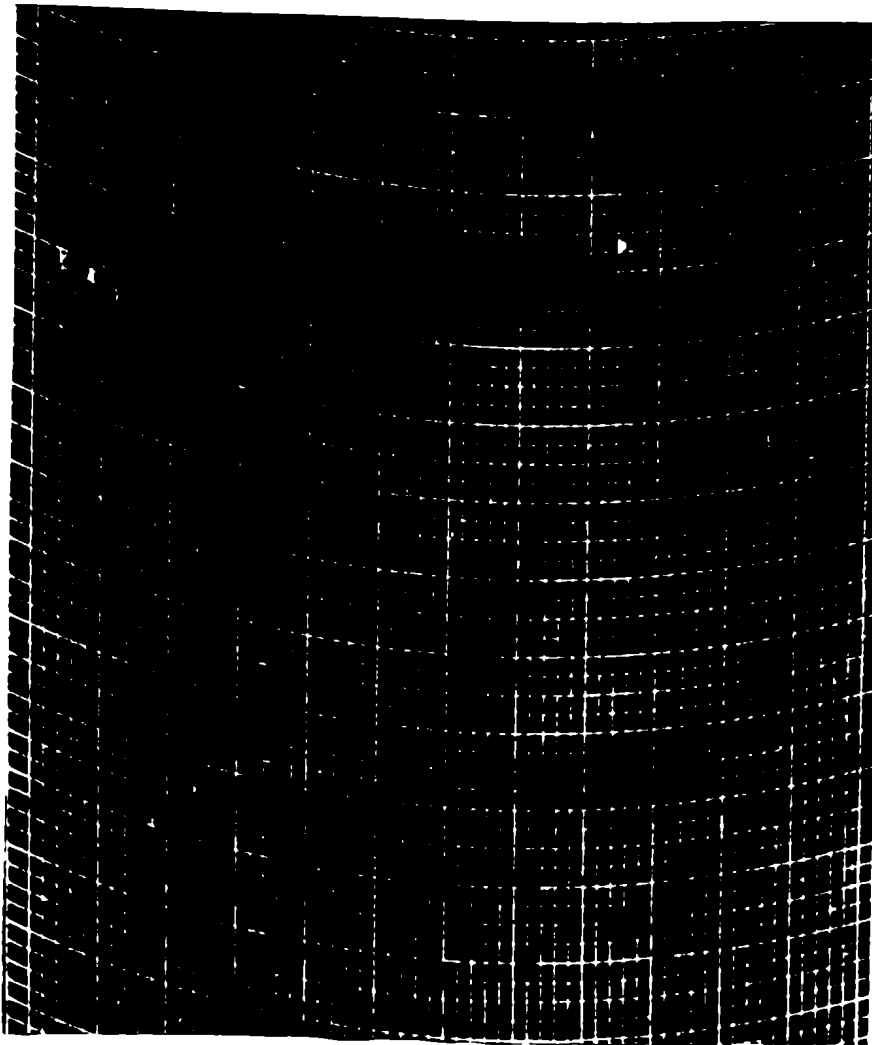
ALCANTARA

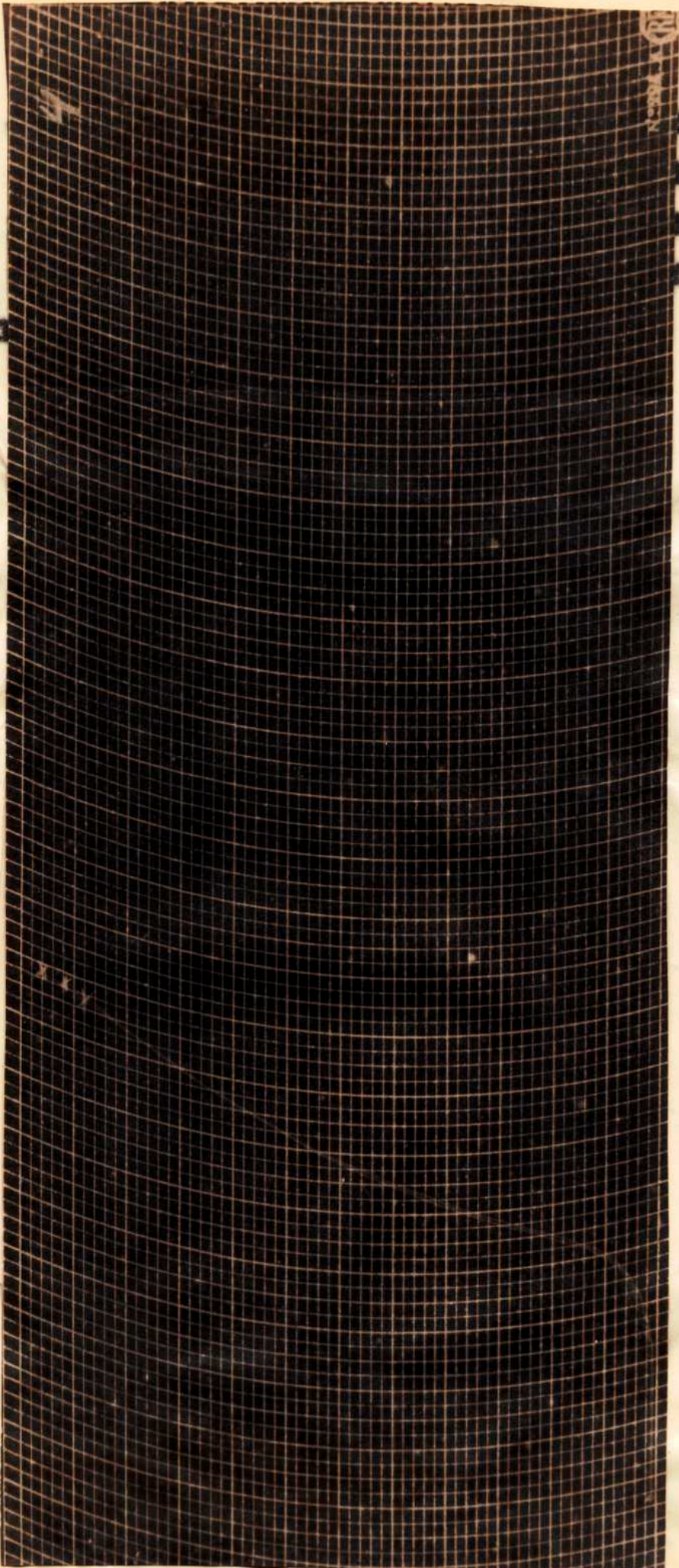


tato scotido
hol.
na resistencia
blazante.

Gráfico correspondiente a hilado cortado Ebotia, que no
fue sometido a ningún baño previo de hidratación.

El cálculo da una resistencia en gr. por denier de muy a-
proximadamente 1,5 que es el valor que dan efectivamente los
libros para esta clase de hilado.





...ia, que no
...ento.
...er de muy a-
...ectivamente los

De la observación de estos gráficos se deduce, que el acetato de celulosa, sin tratar como así también el que fue sometido a baños con las relaciones 60 agua, 40 alcohol, 50 de agua, 50 alcohol, dan gráficos prácticamente iguales, y un valor de la resistencia en gr. por denier de alrededor de 1,5.

Aumentando ya la cantidad de alcohol, la resistencia de la fibra empieza a disminuir.

Como en lo que se refiere a absorción de colorante no se nota prácticamente diferencia con los baños 60 agua, ó 50 de agua, se usó en las experiencias, baño formado en la proporción 60 de agua, 40 de alcohol.

En todas mis experiencias procedí en la forma siguiente:
Preparación de la tina madre: Una parte de colorante, la expectó bien con sulfúrico, luego añadí 2 partes de alcohol, y 50 cc. de agua, a 70°. Esta temperatura puede variar, o mejor dicho varía según lo que indican los libros de colorantes como temperatura más conveniente para la reducción. Luego se añade 3 p. de CH Na 38 Bf , agregando finalmente 2 p. de $\text{S}_2\text{O}_4\text{Na}_2$.

Preparación del baño de tinte:

Usé baño hidroalcohólico, en la relación de 40 de alcohol, 60 agua.

Todas las tinturas, salvo aquellas en que específicamente contrario fueron realizadas a $\frac{1}{2}\%$, sobre el peso de la fibra, es decir para 5 gr. de acetato, gr. 0,100 de colorante.

Este baño contiene 20/100 de CH Na . 38 Bé , y 50/100 de $\text{S}_2\text{O}_4\text{Na}_2$. Es de suma importancia, controlar constantemente mientras dura la tinción, la alcalinidad, y poder de reducción del baño. La alcalinidad se controla con papel de fenolftaleína y el poder reductor con papel llamado de tina de reducción.

Estos papeles fueron preparados por mí, en el laboratorio.

Papel de fenolftaleína.

Se disuelven 10 gr. de fenolftaleína, en alcohol que se lleva a 1 litro. En esta solución se pasan papeles de filtro, que se dejan luego secar al aire. El viraje se hace a p H 8.5 lo que se controla con un aparato (potenciómetro) e electrodo de vidrio para determinar p H.

Papel de tina de reducción.

Para preparar esta clase de papeles se puede usar un colorante cualquiera de tina, pero lógicamente conviene aquel que dé un color de tina bien diferente al color oxidado.

Yo usé Amarillo Calson GN., que da un color de tina azul, lo que hace que el viraje sea muy nito.

El colorante se reduce en la forma común que indiqué para la preparación de la tina madre, luego se prepara el baño de tinción y en él se sumergen los papeles, que luego de secarse y oxidarse al aire están en condiciones de ser usados.

En resumen, el método empleado por mí, fue el siguiente.

Baño de tinción hidroalcohólico (60-40) con 2% de CH Na ., 50/100 de $\text{S}_2\text{O}_4\text{Na}_2$, al que se añade la cantidad exactamente

determinada en cada caso, de tina madre. La tintura se hace a 25° C. muy aproximadamente, pudiendo ésta variar en 2° ó 3° , a lo sumo, en más ó menos. Se agita constantemente, para que la tintura salga bien unida y se controla cada 15 minutos la calinidad del baño y poder reductor siempre con las cantidades indicadas no hay peligro de que parte del colorante pueda quedar sin reducir. Cualquiera colorante de tina, en esas condiciones, está reducido con seguridad, y por lo tanto apto para fijarse a la fibra.

Esta es precisamente, a mi modo de ver, la gran ventaja de trabajar en frío, pues permite usar cantidades mayores de Cl Na , eg. $\text{S}_2\text{O}_4\text{Na}_2$, sin peligro de saponificar el acetato (1).

A continuación consigno las muestras teñidas por mí, en el laboratorio usando este método.

Las tinturas van acompañadas de ensayos de solidez, llamados a la cocida y al Cl_2 .

Ensayo a la cocida: Consiste en someter parte del hilado teñido, trenzado con algodón blanco, 3 hs. a 80° , en 10 o/oo de jabón. Una buena tintura con indextranos debe resistir perfectamente y no manchar el algodón.

Ensayo al cloro: Se somete la muestra trenzada con algodón blanco, 2 hs. en solución de ClO Na , correspondiente a 1 vol. de Cl_2 . La muestra se deja luego $\frac{1}{2}$ hora en solución diluida de $30\text{,}5\text{ H Na}$. y luego se lava con agua. Una buena tintura con colorantes de tina, no debe variar con este ensayo.

(I) Se continúa la tintura 1 hora, luego se seca, se lava, y se desarrolla con 1 baño de agua oxigenada.

Se jabóna 10 minutos a 80° con 10g/cc de jabón.

Después de esto se hicieron los ensayos de solidez que se indican más adelante.

Tinturas realizadas en el laboratorio y ensayos de solidez, correspondientes:

I) Tintura 2% con Azul brillante
Ponsol GDF.

II) Ensayo a la cocción: Bueno

III) Ensayo al ClO Na: Bueno (se
hace un poco más rojizo).

Los libros indican como temperatura óptima para la tintura, cuando se tinte la viscosa con este colorante, ó también cuando se tinte el algodón, 50° - 60° . Se observa sin embargo como con este colorante usado sobre acetato se pueden obtener buenas solideses trabajando en las condiciones indicadas.

Este colorante no presentaría inconvenientes en el uso en la práctica, ya que se hizo la tintura con toda facilidad, y da buena solidez.

I) Tintura 2% con Rojo Sulfan-
trona 3 B KP.

II) Ensayo a la cocción: Bueno.

III) Ensayo al ClO Na: Bueno.-

Los libros indican usar este colorante a 60°, para teñir viscosa, se observa sin embargo que el método usado da buenas solidades para acetato.

I) Tintura 2%, Azul Ciba.
número 2B.

II) Cocción: mala, no mancha pero cambia el tono.

III) Cl₂: malo. Cambia el tono, lo mismo que la cocción.

En este caso la baja temperatura no permite obtener buenas solidades.

I) Tintura 2% con Amarillo Ponsol 0CK.

II) Ensayo a la cocción: Bueno.

III) Ensayo al Cl₂: regular, no mancha pero pierde un poco.

El método da aquí buen resultado, ya que tratándose de un color claro, pierde muy poco durante las 2 hs. sometido al ClO Na.

I) Tintura 2%. Verde brillante Ponsol 4CK.

II) Ensayo a la cocción: Bueno.

III) Ensayo al ClO Na: Regular. No mancha pero pierde un poco.

I) Tintura 2% Rosa sulfantreno FFP.

II) Ensayo a la coacción: Buena.

III) Ensayo al ClO Na: Buena.

-

El rendimiento es muy bueno, lo mismo que las sólidas, lo que indica que el método aplicado a este colorante da excelentes resultados.

I) Tintura 2% Marrón sulfatremo
GMP.

II) Ensayo a la cocción: Bueno.

III) Ensayo al ClO_2 : Bueno.

El método da buen resultado aplicado a este colorante, tanto por el rentimiento, como por las solidez.

I) Tintura 2% Azul Marino Ponce
RAKP.

II) Ensayo a la cocción: Bueno

III) Ensayo al ClO_2 : Bueno.

Lo mismo que para el anterior, puede decirse que el rentimiento es muy bueno, lo mismo que las solidez.

I) Tintura 2% Violeta Sando-
trene M233.

II) Ensayo a la cocción: malo.

III) Ensayo al ClO_2 : regular,
no mancha, pero pierde.

El método aplicado a este colorante, da malas solidez, sobre todo a la cocción. El rentimiento resulta también un poco bajo.

I) Tintura 2%. Amarillo Sando-
trene M3C.

II) Ensayo a la cocción: Bueno.

III) Ensayo al ClO_2 : Bueno.

El método aplicado a este colorante da excelentes resultados. Indudablemente la intensidad de color no es la misma que la que se obtendría sobre viscosa, pero desde ya esta fibra tiene más afinidad por el colorante.

I) Tintura 2% con Eucarlate Algol
S.S.N.

II) Ensayo a la cocción: Bueno.

III) Ensayo al ClO Na: Bueno.

Los resultados del método aplicado a este colorante, son muy buenos, tanto por el rendimiento como por las solididades.

I) Tintura 2% Azul Cibonca, R.S.N.

No se hacen ensayos de solidos, ya que da un rendimiento muy bajo.

II) Tintura 2% Azul Pansol, R.P.

Contra lo mismo que con el anterior.

I) Tintura 2%, Verde brillante Pansol 20IP.

II) Ensayo a la cocción: Bueno.

III) Ensayo al ClO Na: regular.

No mancha, pero pierde un poco, sin cambiar de tono.

El verde obtenido por este método, aún cuando no tiene muy buena solidez al ClO Na, es el verde más sólido que puede obtenerse sobre acetato, ya que tiene excelente solidez a la cocción.

I) Tintura 2% con Mureña Ponceol
AGK.

II) Ensayo a la cocción: Bueno.

III) Ensayo al ClO Na: Bueno.

El método aplicado a este colorante, da muy buenos resultados.

I) Tintura 2% Violeta brillante Ponceol 48MF.

II) Ensayo a la cocción: Bueno.

III) Ensayo al ClO Na: Bueno.

El rendimiento es muy bueno, lo mismo que las solideces.

I) Tintura 2% Rosa Ciba brillante R.

II) Ensayo a la cocción: Bueno.

III) Ensayo al ClO Na: Bueno.

El rendimiento con este colorante, no es tan bueno como el del anterior.

I) Tintura 2% Naranja Sulfatona
RKP.

II) Ensayo a la cocción: Bueno.

III) Ensayo al ClO Na: Bueno.

El resultado es en general bueno, aunque el rendimiento es un poco bajo.

I) Tintura 1% Rosa brillante
sulfaturoso FFKP. 1,5 %,
Naranja sulfaturoso RFP.

II) Ensayo a la coesión: Bueno.

III) Ensayo al ClO₂: Bueno.

En este caso se usó una mezcla de colorantes, obteniéndose
rendimiento y solidez excelentes.

- - - - -

C O N C L U S I O N E S .

De acuerdo con todos los experimentos realizados, puede decirse que el método aplicado a la mayor parte de los colorantes de tina, da muy buenos resultados, tanto en lo que se refiere a solidez como a rendimientos.

En algunos casos se observa que el rendimiento es chico, por ej: con el Azul Cibancra RSH, y el Azul Ponceol R.P., que el rendimiento es bajo, significa que el colorante aplicado a la viscosa en el mismo porcentaje, da un color mucho más intenso. Para éstos colorantes el método no es aplicable.

En otros casos hemos visto que por ej. la solidez al ClO Na. resulta un poco baja, lo que no ocurre aplicando ese mismo colorante a la viscosa.

Además, una solidez que clasificamos como mala ó regular, teniendo en cuenta que se trata de colorante de tina, puede resultar superior a la de muchos colorantes especiales para acetato.

De la comparación de los dos métodos, el que trabaja a alta temperatura 80° y el que yo usé, a baja temperatura (temperatura normal), naturalmente ambos tienen sus ventajas ó inconvenientes.

Por ejemplo, considerando el método que trabaja a elevada temperatura; debemos tener en cuenta la diferencia grande que existe entre el trabajo en laboratorio y el trabajo en fábrica.

La práctica demuestra, que en la industria, para que un método dé buenos resultados, no debe exigir condiciones muy rigurosas de exactitud.

Si tenemos en cuenta que este método por trabajar a esa temperatura elevada, permite un límite muy reducido de soda cáustica, cualquier error en este sentido, puede traer como consecuencia la saponificación del acetato.

En trabajo en fábrica, como lo demuestra la práctica, requiere en general métodos tales, que una variación pequeña en los factores, ya sea de temperatura, concentración, etc., no produzca errores insalvables.

Un error de esta naturaleza, es la saponificación ó desacetilación, del acetato; una vez que ésto se produjo, ya el acetato perdió sus propiedades de reserva, empezando a acercarse a la viscosa, tificándose con sus colorantes, etc.

Por el contrario, las ventajas del método surgen accidentalmente del hecho, de que cualquier colorante de tina, que se emplee con este método va a tener más probabilidades, de dar mayor rendimiento y mayor solidez a los diversos factores. En nuestro caso ensayo a la cocción y al CIGM.

Como el objeto de este estudio, es contemplar la posibilidad de aplicación práctica, en la industria de los colorantes de tina, para el acetato de caliche, es necesario buscar el método, que presente más facilidad y seguridad para su aplicación.

Aplicando el método de tinte en frío, puede conseguirse una gama completa de colores, así: un buen azul se consigue con el Azul Brillante Pensol GDF; un rojo Azulado de muy buenas solidez con el Rojo sulfureo JB R, un buen amarillo, con

el Amarillo Santroseo EDC, un marrón con el Marrón sal-
fateoso GEP., también un azul marino con el Azul marino Pon-
sol HANP., y análogamente un buen verde, rosa, escarlata.

Se observó además, que se pueden combinar los colores ob-
tenidos otros también de muy buenas solidades, con lo
cual se aumenta la gama de colores, que se puede obtener
por este método.

En resumen, llego a la conclusión, de como método de labora-
torio, el que opera a elevada temperatura, puede obtener
mayor rendimiento en muchos casos, y en otros mejores soli-
dades, pero como método para usar en la práctica, conviene
más el método en frío, ya que al no requerir un control tan
riguroso, y no ofrecer tanto peligro, nos ofrece mayores po-
sibilidades de éxito.

....

Alicia J. Valera



UNDA

BIBLOGRAFIA.

	<u>Página.</u>
Mathews' Textile Fibers	801.
Cellulose Acetate. Lipscomb	152-215-260.
Textiles and the microscope	Schnurr- 294.
Análisis de tejidos F.Castany Saladrigas.	28.
Rayón Textile Monthly	Febrero 1948-Vol.LXIX No.2.
Rayón and Synthetic Textiles	Julio 1949- Vol-LXX- No.7.
Progrès réalisés dans l'application des matières colorantes.	Diagrams 13.
The Journal of the Textile Institute de Abril 1947- Enero 1944-	
Teintex Revue générale des matières colorantes No. 4, de Abril 1944.	
Manuel du teinturier. Guin.	87.
Vat Dyestuffs and Vat Dyeing.	Fox- 74-205.
The Bleaching, Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibers.	S. R. Trotman. 464.
L'Analyse chimique dans l'industrie textile-Henry Tate	21.
Technologie chimico-textile-	Gustave Capron-Tomo Io. 115.

- - - - -