

Raccolta di slide sulla tintura

Ho raccolto qui, con molto copia/incolla e pochi interventi di redazione che ho cercato di rendere individuabili, diversi materiali che alla fine del secolo scorso erano mie *overhead transparencies* per lezioni a vario livello presso PoliMI/CO, Uninsubria e altre sedi. Le spiegazioni di allora si appoggiavano su altri materiali, in particolare il testo di Corbani e vari testi d'occasione, e comunque erano rivolte a studenti di formazione universitaria con una base chimica tra buona e molto solida.

Data la loro natura queste pagine sono poco ordinate e coordinate e servono solo come traccia per lezioni da integrare con appunti, dispense, risorse di rete etc. come presentato durante i corsi attuali di Sistema Moda, ai cui studenti le metto a disposizione così come sono ;)

Sergio Palazzi 2017

LA TINTURA DELLE FIBRE TESSILI



del colore richiesto

Omogeneo

- macroscopicamente
- microscopicamente

Permanente

Esistono sostanze:

- colorate
- coloranti

Colorante:

solubile, o disperdibile a livello poco più che molecolare nel veicolo di tintura e sulla fibra
(ϕ : pochi nm)

Pigmento:

insolubile; aggregati di dimensioni significative (ϕ : 10 - 10⁴ nm)
sono coprenti se $\phi > \lambda_{luce}$

Colorante: si fissa chimicamente alla fibra

Pigmento: deve essere trattenuto con un legante

In campo tessile si usano prevalentemente *coloranti*. Il veicolo di applicazione è un bagno acquoso.

I *pigmenti* trovano applicazione nella stampa ed in certe forme di tintura.

La vera tintura non è una verniciatura superficiale: è un insieme di complesse interazioni chimico fisiche.

SUDDIVISIONE DEI COLORANTI

- Dal punto di vista del cromoforo (tipo di struttura chimica responsabile del colore - più rilevante per le caratteristiche del prodotto finito, che per la pratica tintoriale)
- Dal punto di vista tintoriale (modalità di applicazione, fibra o fibre tingibili)

Nei coloranti usati in campo tessile i cromofori sono essenzialmente sistemi di elettroni π delocalizzati.

La struttura del cromoforo (estensione e simmetria del sistema π , presenza di gruppi auxocromi) influenza:

- tonalità, saturazione ed intensità della tinta;
- le proprietà tintoriali del colorante;
- le solidità della tinta ottenuta.

SUDDIVISIONE DEI COLORANTI SECONDO LE MODALITA' D'IMPIEGO

- Idrosolubili:

acidi (anionici)

basici (cationici)

diretti

reattivi

a mordente

premetallizzati

- Non idrosolubili:

dispersi

a riduzione

- Sintetizzati nella
fibra:

(classe in fase di
abbandono a causa di
problemi igienico -
ambientali)

MODALITA' DELLA TINTURA

In base alla forma del materiale tessile:

- su fiocco o affini
- su filo/filato
- su tessuto
- su capo confezionato

In base alla procedura applicativa:

- tintura ad esaurimento
- tintura ad applicazione
- stampa ("tintura localizzata")
- altri casi minori (batik, pigmenti...)

LEGAMI FIBRA - COLORANTE

Legame covalente: vera e propria reazione chimica tra le molecole della fibra e del colorante.

- coloranti reattivi

Legame ionico: salificazione di gruppi anionici della fibra da parte di coloranti cationici, o viceversa.

- coloranti acidi, basici, premetallizzati, (a mordente)

LEGAMI FIBRA - COLORANTE

Legami ad idrogeno, dipolari, dispersivi:
legami intermolecolari più deboli.

- coloranti diretti
- coloranti dispersi

le interazioni di questo tipo danno un
contributo anche nei casi precedenti

Cattura sterica: creazione entro la fibra
di composti trattenuti non solubili.

- coloranti di riduzione
- (coloranti sviluppabili e a mordente, oggi in larga parte abbandonati per ragioni ecotossicologiche)

Quando la tintura con dispersi avviene molto al di sopra
della Tg, come nel caso del PET non modificato,
al rientro a temperatura ambiente
si ha di fatto una ulteriore cattura sterica.

Il caso limite di cattura sterica è la pigmentazione
in massa, oggi sempre più diffusa per cert tipi di fibre.

LE FASI DELLA TINTURA

Sequenza dei fenomeni tintoriali:

- (distribuzione)
- adsorbimento
- diffusione
- fissazione
- (migrazione)

Il colorante deve essere meno affine all'acqua che alla fibra, permanentemente oppure in particolari condizioni applicative.

Durante l'applicazione si porta all'interfase acqua- fibra e viene adsorbito.

Dopo l'adsorbimento penetra nei pori della fibra (zone amorfe o cavità reticolari).

Una volta in loco si fissa, ed eventualmente va incontro a migrazioni (utili per l'egualizzazione ma pericolose per lo stingimento).

MECCANISMI DI DIFFUSIONE

Si possono individuare due meccanismi - limite per descrivere la diffusione nella fibra:

- attraverso una **MATRICE POROSA**
- nel **VOLUME LIBERO** fra catene polimeriche.

Nel primo caso il colorante si diffonde entro cavità molto più grosse di una molecola

Nel secondo caso si ha una diffusione fra le molecole delle zone amorfe.

I casi reali si situano più verso l'uno o più verso l'altro estremo.

Semplificando:

COTONE - diffusione nei pori

SETA, FIBRE CHIMICHE - diffusione molecolare

LANA - situazione intermedia.

Quando la diffusione avviene a livello molecolare la cinetica della tintura dipende dall'accessibilità delle zone amorfe: essa può essere modificata

- agendo sulla temperatura
- aggiungendo sostanze specifiche (*carrier*)
- alterando la struttura della fibra (mercerizzo)

La diffusione segue, in condizioni *ideali*, le leggi di Fick

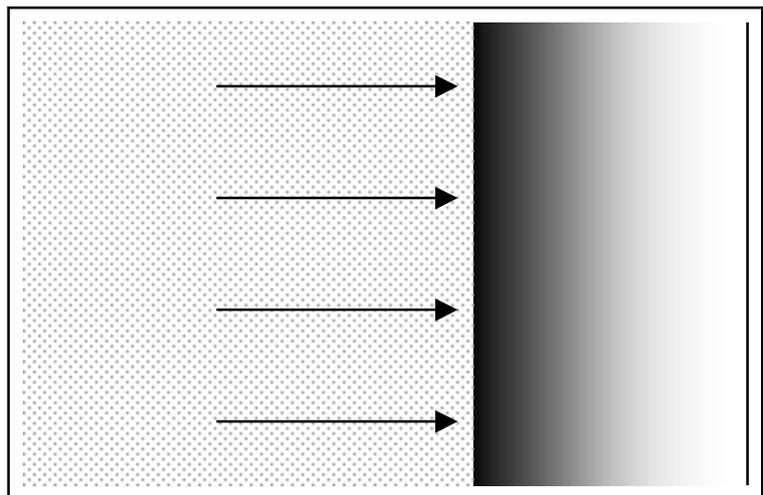
$$\frac{\partial n}{\partial t} \frac{1}{A} = -D \frac{\partial C}{\partial x}$$

1) Il flusso di colorante attraverso uno strato A è proporzionale al gradiente di concentrazione

2) La velocità di diffusione è proporzionale alla variazione del gradiente di concentrazione

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Nel caso delle tinture ad esaurimento abbiamo supposto che la concentrazione nel bagno sia costante: perfetta agitazione



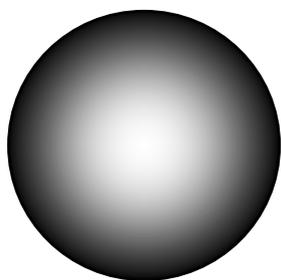
Nel caso della tintura a impregnazione, della stampa, e ancora di più della stampa per sublimazione/transfer, il modello va fortemente rivisto

La fase di diffusione nella fibra
deve essere:

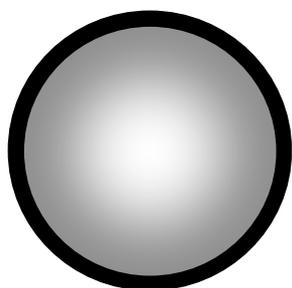
- più lenta dell'adsorbimento
- più rapida della fissazione.

Se non si verificasse la seconda condizione,
l'unica possibilità di ottenere tinture
omogenee entro tutto lo spessore del filo
sarebbe una elevata migrazione.

I coloranti che si fissano tramite reazioni successive
(al tino, reattivi, a sviluppo...)
sono descritti con modelli opportunamente modificati.



Se la velocità di diffusione
è significativamente maggiore
rispetto a quella di fissazione,
la fibra sarà tinta omogeneamente
su tutto lo spessore.



In caso contrario
sarà tinto solo l'esterno;
il colorante fissato, inoltre
occupa i pori della fibra
ed ostacola l'ulteriore penetrazione.

La descrizione cinetica studia il coefficiente
di diffusione attraverso la fibra, D , e come modificarlo.

DIFFUSIONE NELLE CELLULOSICHE

La cellulosa è altamente cristallina:
le zone amorfe sono poco accessibili,
si rigonfiano a umido,
con gli elettroliti e con la temperatura.
Il cotone mercerizzato (- *fortemente rigonfiato*) ha
presa di colore e velocità di tintura
fino a due volte superiori al cotone nativo.
La diffusione è molto rapida
per molecole piccole / poco sostantive
(leucoforme al tino, reattivi).

DIFFUSIONE NELLE SINTETICHE

(caso tipico: poliestere)

La cristallinità della fibra dipende
dal tipo di polimero e dal livello di stiro
è (in genere) omogenea nella sezione della fibra
Il colorante disperso si diffonde
fra le molecole delle zone amorfe.
La tingibilità aumenta:
- ad alta temperatura (nettamente sopra la T_g)
(sotto pressione, con vapore pressurizzato, in termosol)
- con carriers rigonfianti
(consentono di tingere a 90-100°C, danno inconvenienti)

TINTURA CON DIRETTI

La sostantività del colorante per la cellulosa dipende fortemente dal potenziale superficiale e aumenta con l'aggiunta di elettroliti (sali)

La velocità di tintura dipende principalmente dalle dimensioni della molecola (molecole piccole - tintura rapida)

Classificazione tintoriale SDC: diretti A, B, C

Tipo A: fortemente migranti, poco sostantivi (sale all'inizio, esaurimento scarso, scaricare a freddo)

Tipo B: poco migranti, sostantivi, sensibili al sale (sale gradualmente, esaurimento alto)

Tipo C: poco migranti, sostantivi, sensibili a T (sale gradualmente, riscaldamento graduale, esaurimento alto)

La solidità può venire migliorata con trattamenti successivi

- fissatori cationici (*oggi soli praticati*)
 - sali di rame o cromo
 - formaldeide
 - diazocopulanti

In genere, le controindicazioni a tali trattamenti possono essere oggi superiori rispetto ai vantaggi (aspetti ecologici e sanitari)

TINTURA CON REATTIVI E AL TINO

Dal punto di vista della dinamica tintoriale i coloranti reattivi ed indigoidi hanno caratteristiche comuni e distinte dai diretti:

- il processo richiede sempre due fasi tintura con sostanze poco sostantive
fissazione del colore dopo reazione chimica
- le molecole che si diffondono sono perlopiù piccole possono diffondersi rapidamente e omogeneamente
- Le tinture sono solide a causa della natura dei legami che si generano.

I cicli tintoriali e le apparecchiature impiegate possono essere molto diversi, in funzione:
della fibra (cotone, artificiale, mista)
delle condizioni di preparazione (mercerizzo etc.)
delle condizioni di presentazione (fiocco, filato, pezza)

In tutti i casi si deve tener conto del colorante che non rimane fissato alla fibra e che deve essere rimosso al termine della tintura - tipicamente con un energico lavaggio.

Nel caso dei reattivi, i residui derivano tipicamente dall'idrolisi cioè dalla reazione con l'acqua anziché con il cotone.

TINTURA CON REATTIVI

Le diverse categorie di coloranti reattivi possono essere raggruppate in base:

- al gruppo funzionale reattivo
- al numero di gruppi reattivi presenti
- alla temperatura di reazione

Va ricordato che molti gruppi reattivi non hanno di per sé dei vantaggi rispetto ad altri, ma sono stati introdotti sul mercato per ragioni brevettuali.

In base al gruppo reattivo abbiamo:

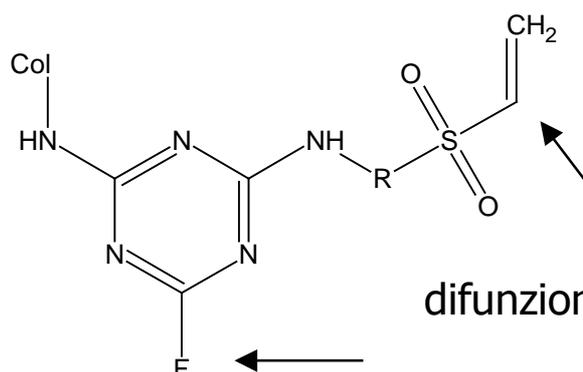
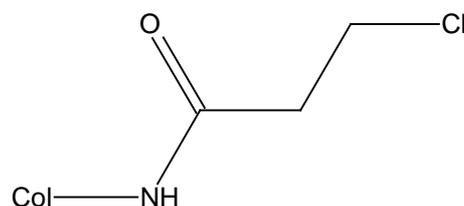
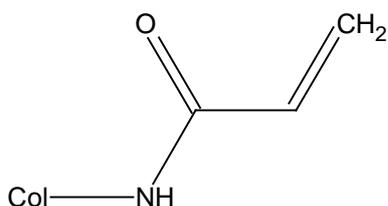
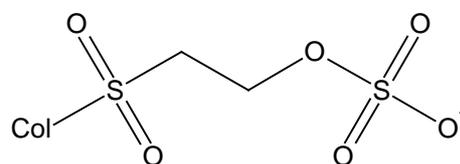
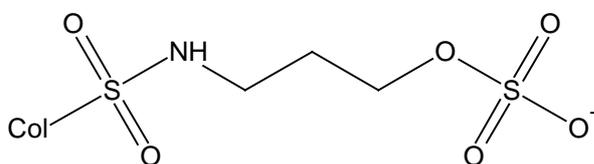
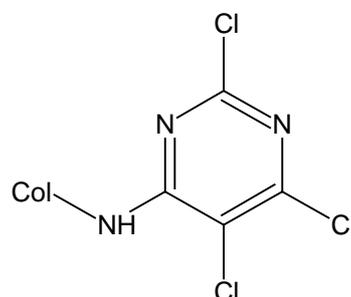
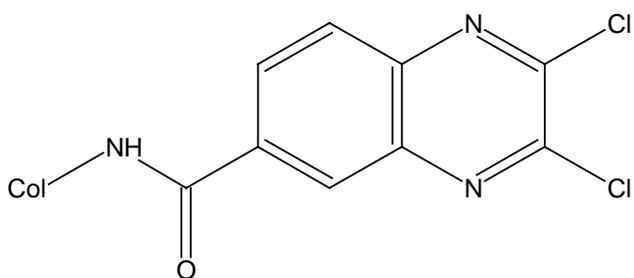
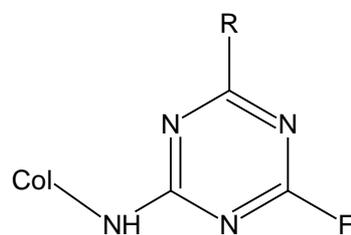
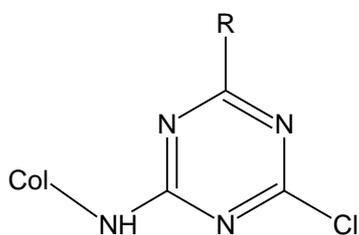
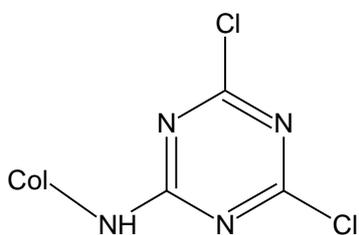
mono- e diclorotriazinici
di- e tricloropirimidinici
clorodifluoropirimidinici
mono- e difluorotriazinici
diclorochinossalinici
acrilammidici
 β -cloropropionilammidici
 β -ossietilsulfonammidici

...

In base al numero di gruppi reattivi possiamo distinguere tra le classi che ne contengono uno oppure due.

In questo secondo caso sono di tipo differente, e reagiscono in successione; viene aumentata la % di colorante fissato rispetto a quello idrolizzato.

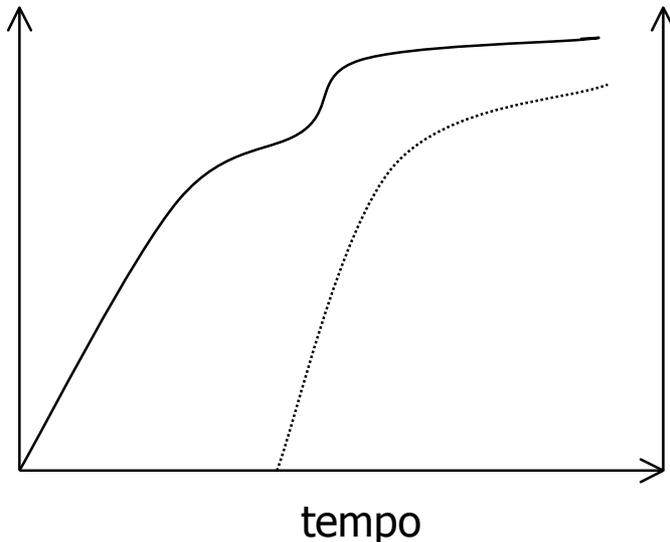
TINTURA CON REATTIVI



etc.

difunzionale

TINTURA CON REATTIVI



In questo schema si riportano le curva di adsorbimento (continua) e di fissazione (discontinua) per una tintura ad esaurimento con aggiunta intermedia di alcali

L'introduzione di nuove strutture chimiche per la parte cromofora ("Col") ha consentito non solo di estendere la tavolozza - ottenendo serie cromatiche più ampie ed i cui membri siano idonei a dare tinte in cui tutti i coloranti impiegati in un bagno presentino condizioni applicative, reattività e solidità confrontabili (i compromessi ottenibili sono sempre superiori a quelli ottenibili con i coloranti diretti o al tino) ma anche a superare taluni problemi applicativi:

- la necessità di usare molto sale
- la scarsa penetrazione di alcuni coloranti
- la quantità eccessiva di idrolizzato nei reflui
- ...

La ricerca sui reattivi è ancora molto sviluppata.

TINTURA AL TINO

I coloranti al tino

sono così chiamati a causa dell'antico metodo di preparazione che prevedeva la macerazione delle sostanze coloranti entro bagni di fermentazione in tini di legno ottenendo la forma solubile detta *leucoforma* nonostante la laboriosità dell'applicazione sono ancora usati a causa di alcune caratteristiche non ottenibili con altre tecniche

Il colorante si presenta sotto forma di pigmento insolubile in acqua che grazie all'azione di un energico riducente viene trasformato in una specie solubile in acqua che può diffondersi entro la fibra.

Capostipite di questi coloranti è l'INDACO, che da oltre un secolo è prodotto per via sintetica ed è impiegato nell'enorme mercato dei jeans.

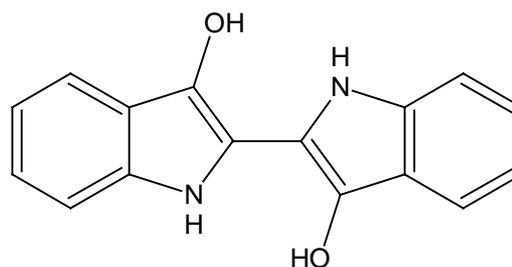
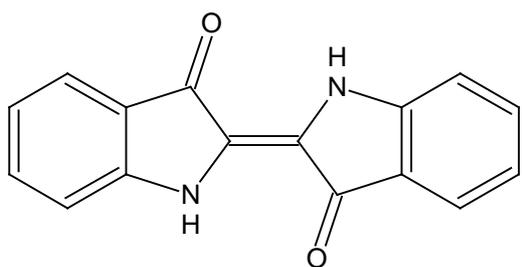
I processi di applicazione sono di diverso tipo:

- tradizionale (leucoderivati alcalini)
 - leucoderivati acidi
 - pigmenti post-ridotti
- leucoderivati solubilizzati (Indigosol)

e relative varianti operative

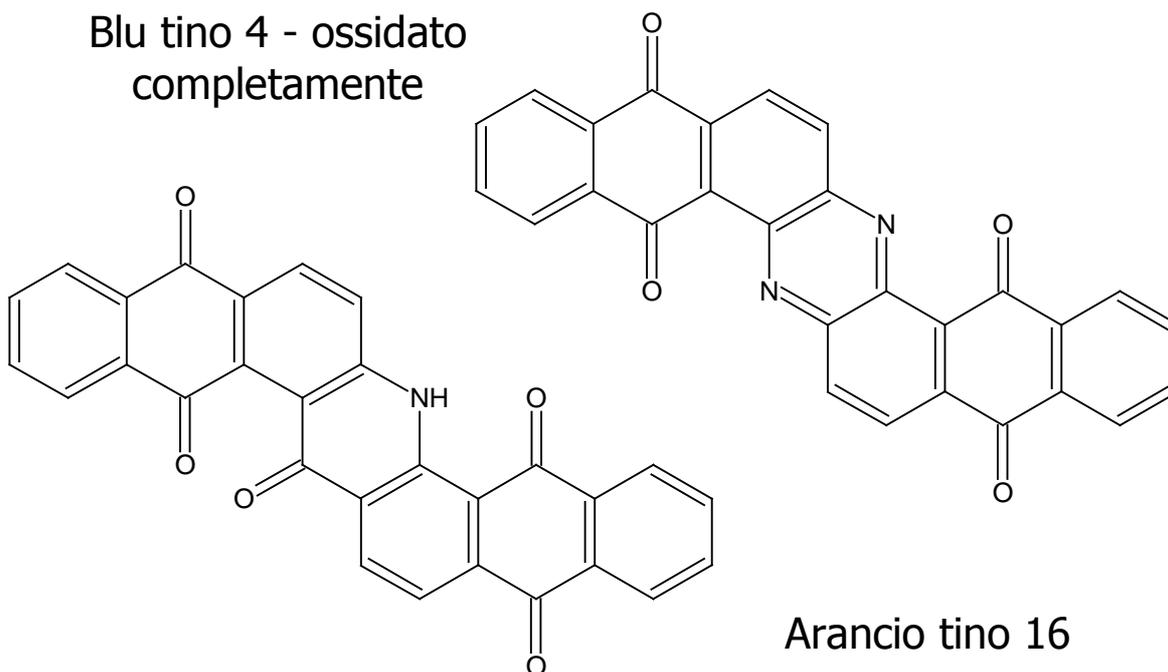
TINTURA AL TINO

Alcune strutture tipiche di coloranti al tino

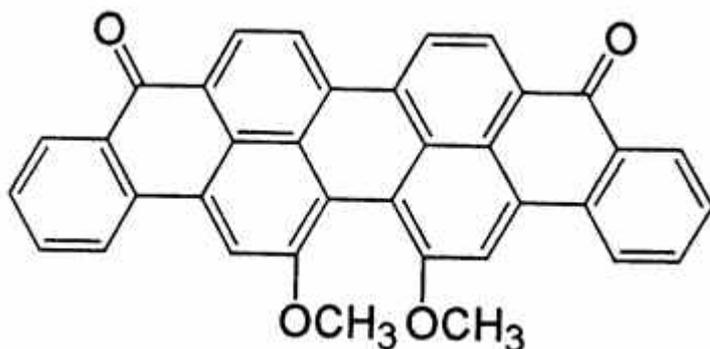


Indaco – forma ossidata e forma ridotta (leucoforma)

Blu tino 4 - ossidato
completamente



Arancio tino 16



Verde tino 1

TINTURA AL TINO

Il procedimento tradizionale prevede quattro metodologie tipiche:

METODO IN

coloranti aggregati, adsorbiti facilmente, la riduzione avviene a 60°C con molto alcali

METODO IK

coloranti poco aggregati, adsorbiti difficilmente, la riduzione avviene a 20-25°C con poco alcali e significative quantità di elettroliti

METODO IW

intermedio fra i precedenti

METODI IN SPECIALI

applicati per coloranti blu o neri che danno solidità eccezionali ma richiedono cautele nell'applicazione.

Il bagno contiene sempre additivi (disperdenti polimerici, imbibenti, sequestranti) che servono a stabilizzarlo ed a consentire una migliore penetrazione

Al termine dell'applicazione si elimina il colorante non reagito per idroestrazione e/o risciacquo quindi si riossida per ottenere il colorante insolubilizzato entro la fibra e si sapona energicamente.

TINTURA CON DISPERSI

I coloranti dispersi:

- ⇒ non sono solubili in acqua
- ⇒ vengono applicati in emulsione - dispersione anche mediante ausiliari
- ⇒ si diffondono nella fibra sintetica - *praticamente "sciogliendosi" in essa.*

La tintura è possibile solo se la fibra si trova allo stato plastico: la temperatura di applicazione deve essere superiore ad una T_g della fibra. Il polietilentereftalato ha $T_g > 80^\circ\text{C}$. (varia in funzione della storia termica della fibra è minore in presenza di comonomeri)

Le principali tecniche di tintura del PET sono:

per tintura ad esaurimento

- ⇒ a pressione atmosferica, con carriers
 - ⇒ sotto pressione, a $T > 120^\circ\text{C}$
- tali tecniche sono applicabili anche a filati, fiocco etc.*

per tintura ad impregnazione

- ⇒ fissazione a calor secco (Thermosol), $T > 180^\circ\text{C}$
 - ⇒ fissazione a calor umido (vaporizzazione), $T > 130^\circ\text{C}$
- tali tecniche sono tipicamente riservate ai tessuti.*

TINTURA CON DISPERSI

Il colorante passa:
dalle "gocce" in emulsione, (all'acqua), alla fibra
e quindi si diffonde in essa.
La diffusione è tanto migliore
tanto più sono "accessibili" gli spazi intermolecolari.

A parità di condizioni di tintura
la tingibilità del PET è più elevata:

⇒ al diminuire del diametro delle bave
se il diametro delle singole bave è molto basso (microfibre)
la resa tintoriale apparente risulta bassa
a causa dell'aumentata superficie che risulta tinta

⇒ a seconda della fissazione termica
condotta prima della tintura
per stabilizzare dimensioni e struttura
e con un rapido rientro a $T < T_g$:

- per $T < 160 - 180^\circ\text{C}$ la fibra ricristallizza e l'affinità diminuisce
- a T maggiori la fibra rammollisce e l'affinità aumenta

Per tingere a $T < 120 - 130^\circ\text{C}$
venivano usati i "carriers", additivi del bagno
che svolgevano un duplice ruolo:

- rigonfiare la fibra (come l'acqua con la cellulosa)
- migliorare la diffusione emulsione-acqua-fibra.

Il loro abbandono è legato
a considerazioni ambientali e tossicologiche.

TINTURA CON DISPERSI

La tintura Thermosol prevede:

- impregnazione con bagno di colorante al foulard
 - *ev.* asciugamento
- fissazione in rameuse o altro dispositivo.

Idonea per:

- tessuti da lavorare in largo;
- grandi produzioni;
- tessuti da termofissare;
- tintura di miste a due fasi.

La tintura sotto pressione,

- su filati o fiocchi - in autoclave
- in corda - in jet, overflow,
- o in largo - in siluro, jigger HT,
richiede particolari cautele
soprattutto nella fase di scarico e raffreddamento.

Il PET contiene sempre oligomeri,
che migrano alla superficie e verso il bagno,
e che possono ridepositarsi sulla fibra.

Il bagno deve essere in genere scaricato
quando la temperatura è ancora molto elevata.

Al termine della tintura del PET è sempre opportuno
un energico lavaggio (o una sbianca riducente)
per eliminare gli eccessi superficiali di colore e oligomeri.

TINTURA DELLE MISTE COTONIERE

La tintura delle miste presenta diversi problemi che vanno risolti tenendo anche conto del tipo di mischia e dell'intensità della tinta.

Ci riferiamo qui al caso più comune:
cotone in mischia con poliestere.

Tipo di mischia:

le mischie intime pongono in genere meno problemi (guardando il tessuto a distanza normale è meno facile vedere differenze di colore).

La scelta dei coloranti da impiegare per la tintura delle miste richiede oculatezza specie per tinte composte: è molto difficile che due serie (p. es. dispersi/reattivi, dispersi/diretti) forniscano sulle due fibre

- la stessa tavolozza
- le stesse solidità

(in particolare, che i cambi di colore su entrambe le fibre vadano "nello stesso senso").

Nel caso delle mischie non intime le irregolarità sono sempre più vistose.

TINTURA DELLE MISTE COTONIERE

La formulazione automatica della tintura è particolarmente complessa per le miste: entrano fortemente in gioco gli effetti ottici dell'intreccio e delle singole fibre impiegate.

In questa sede si fa solo un accenno al caso del tutto particolare delle tinture a due colori in bagno simultaneo su tessuti operati o comunque mischie non intime. Se costituisce una curiosità dal punto produttivo va però capito nei suoi principi: per evitare tinture *bicolori* anche quando non si vorrebbe!

La tintura può avvenire:
ad una fase o a due fasi.

Nel primo caso si tingono entrambe le fibre (o una sola di esse!) in un unico bagno.

Nel secondo caso si possono usare:

- due fasi, un bagno

(la tintura in bagno avviene su una fibra, successivamente si ha il fissaggio sulla seconda)

- due fasi, due bagni

(si tratta in pratica di due tinture distinte eventualmente all'interno della stessa macchina).

Su cotone - PET la tintura ad una fase è limitata alla combinazione dispersi + diretti.

TINTURA DELLE MISTE COTONIERE

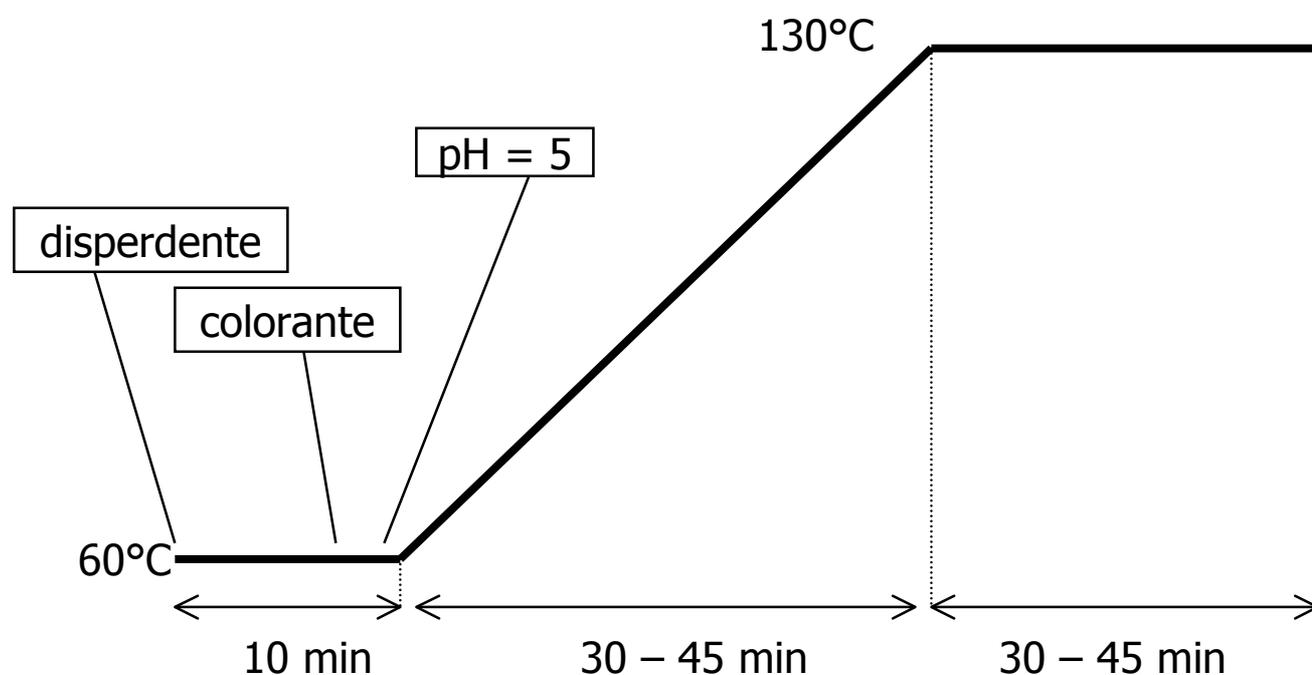
La tintura ad un bagno, due fasi si svolge una tintura ad esaurimento su poliestere con dispersi in macchina sotto pressione. Al termine, si raffredda a $T < 100^{\circ}\text{C}$ si aggiungono diretti o reattivi si completa la tintura a P atmosferica. Con i reattivi è possibile il contrario: prima si tinge il cotone, poi si aggiungono i dispersi.

La tintura a due fasi offre molte possibilità è particolarmente adatta per lavorazioni continue. La fissazione dei dispersi avviene tipicamente per thermosol quella dei diretti o reattivi mediante le normali procedure.

L'accoppiamento più conveniente prevede *dispersi + reattivi* con applicazione a foulard e procedimenti di fissazione a caldo. I cicli di lavorazione possono essere molto differenti a seconda delle serie di coloranti e del tipo di manufatto da tingere.

TINTURA DEL POLIESTERE

Diagramma di lavorazione HT

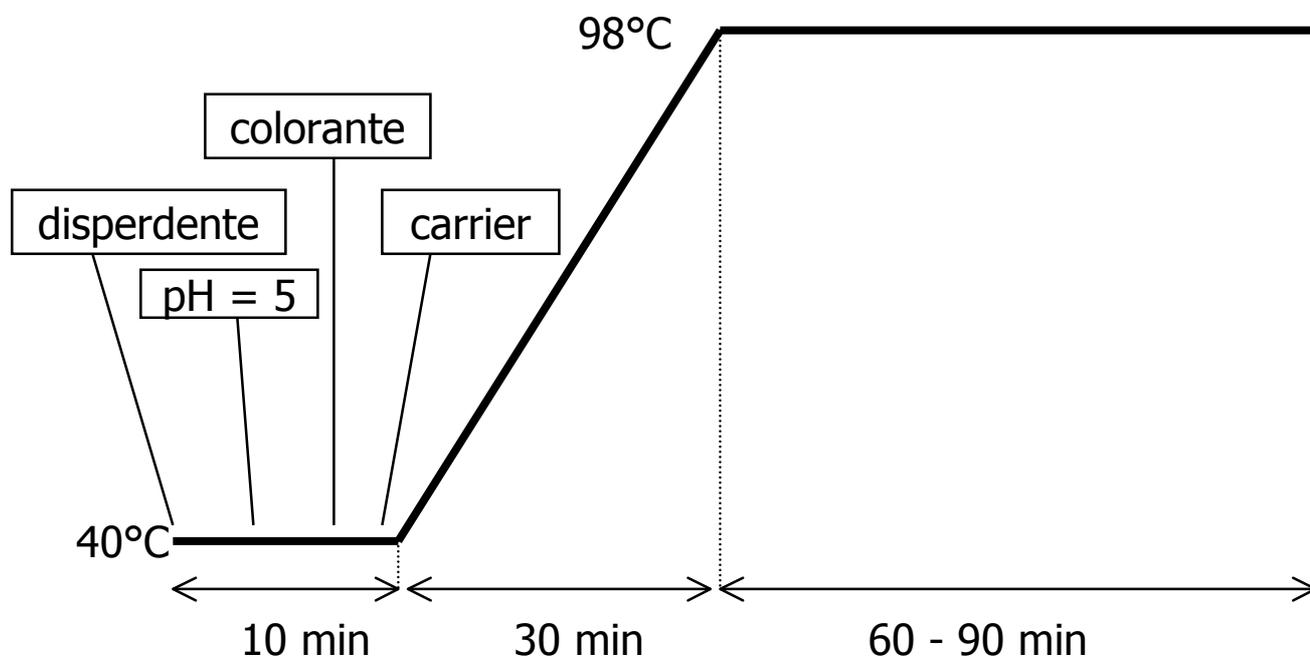


Al termine della tintura

- 1) Scarico 80°C
- 2) Pulitura riducente 80°C, 10 min
Idrosolfito (ditionito) 1-2 g/l
Soda caustica (40 Be') 1-2 ml/l
Detergente 1.0 g/l
- 3) Scarico 80°C
- 4) Risciacquo a caldo 60°C, 10 min
- 5) Scarico 40°C

TINTURA DEL POLIESTERE

Diagramma di lavorazione con carrier



Al termine della tintura

- 1) Scarico 80°C
- 2) Pulitura riducente 80°C, 10 min
Idrosolfito (ditionito) 1-2 g/l
Soda caustica (40 Be') 1-2 ml/l
Detergente 1.0 g/l
- 3) Scarico 80°C
- 4) Risciacquo a caldo 60°C, 10 min
- 5) Scarico 40°C

MODALITA' DELLA TINTURA SU LANA

Lana in fiocco:

- per elevate produzioni di fiocco *cardato*
in tinta omogenea
- per filati melange
(lavorazione molto importate per la lana)
infeltrimento praticamente nullo.
in autoclave ma mai sopra 105°C
(in nessun caso la lana
si lavora con bagni a temperature superiori)

Lana in nastro (tops):

- per elevate produzioni di fiocco *pettinato*
in tinta omogenea
- per filati melange si usa
una lavorazione laniera caratteristica:
la stampa Vigoreux
da cui si ricava un top "zebrato"

MODALITA' DELLA TINTURA SU LANA

Lana in filato:

diversificata a seconda degli usi.

in matassa:

in armadi di tintura,
per filati destinati alla maglieria
o comunque troppo voluminosi.

in rocca incrociata:

in autoclave,
di validità generale
soprattutto per partite relativamente piccole
in tinte di moda.

Lana in pezza:

- consigliata macchina a overflow o simili
(per evitare infeltrimento eccessivo)

Lana in capo:

- in macchina a tamburo
- usata per articoli di moda "just in time"
- soprattutto in tinte non standard.

TINTURA CON REATTIVI SU LANA

Nonostante il primo reattivo sia stato sintetizzato per essere impiegato su lana, i reattivi per proteiche si sono evoluti in tempi successivi rispetto a quelli per cotone. I gruppi reattivi possono a volte essere gli stessi ma generalmente sono differenti:

- diverso pH di applicazione
- diverso pH di reazione
- necessità di tingere a media temperatura il che comporta su lana insufficiente penetrazione ed eccessiva idrolisi usando i reattivi per cellulosiche.

Va notato che esistono gamme di coloranti fornite da alcuni produttori che comprendono sia reattivi, sia acidi, sia premetallizzati, capaci di tingere nelle stesse condizioni applicative.

La tintura della lana può avvenire per esaurimento o per pad-batch a freddo.

Nel primo caso il pH viene tamponato fra 4.5 e 7 ed è opportuna una sosta a temperatura intermedia (70°C)

Nel secondo caso, meno comune, può essere necessario aggiungere sensibili quantità di urea e risciacquare a pH 8 per eliminare il colorante non fissato e gli ausiliari.

TINTURA CON COLORANTI ACIDI

I coloranti acidi (o *anionici*) sono a tutt'oggi una classe versatile e di semplice impiego per le fibre proteiche.

Le molecole del colorante sono tipicamente piuttosto piccole

e il carattere anionico è dato da gruppi solfonici.

A seconda delle caratteristiche strutturali l'acidità può essere maggiore o minore il che comporta la possibilità di tingere a pH più o meno basso.

Tradizionalmente i coloranti acidi sono raggruppati in tre categorie, a seconda del pH di applicazione e del comportamento tintoriale su lana:

I GRUPPO: esauriscono bene solo a pH 2-4, richiedono acido solforico o formico danno buone equalizzazioni e scarse solidità

II GRUPPO: esauriscono bene a pH 4-6 (detti "follone") - richiedono acido acetico danno equalizzazioni e solidità intermedie

III GRUPPO: esauriscono bene solo a pH 6-8, (detti "superfollone") - richiedono acetato d'ammonio danno cattive equalizzazioni e buone solidità

Su lana (non su seta) I e II richiedono solfato sodico

TINTURA CON COLORANTI ACIDI

Il solfato sodico è importante per egualizzare la tintura: le due parti in cui è diviso assialmente il pelo di lana, ortocortex e paracortex, hanno differente tingibilità (risulta maggiore per l'ortocortex).

Anche in senso longitudinale la lana presenta differenze di tingibilità dalla punta verso la radice.

Gli anioni solfato, molto più mobili degli anioni del colorante, possono diffondersi più rapidamente dal bagno verso l'interno della fibra, ed esercitare quindi un effetto ritardante sulla penetrazione e sulla diffusione del colorante.

In generale è opportuno aggiungere anche degli egualizzanti a base di tensioattivi anionici, i quali svolgono un'azione analoga alla precedente.

L'ambiente fortemente acido richiesto dai coloranti del primo gruppo serve a spostare la lana al di là del suo punto isoelettrico, facendole assumere una carica positiva che consente l'esaurimento del bagno grazie anche all'aggregazione in micelle dei coloranti che vengono trovati in forma protonata.

TINTURA CON COLORANTI ACIDI

La seta si tinge analogamente alla lana, tenendo però i bagni a temperature inferiori, e usando come egualizzante il sapone di sgommatura

(i bagni, ricchi in sericina e sapone, residui dalla sgommatura).

In tali condizioni, la sericina viene tinta molto più rapidamente della fibroina, ma con l'aumento della temperatura il colorante scende dalla sericina per salire sulla fibroina, dove si fissa.

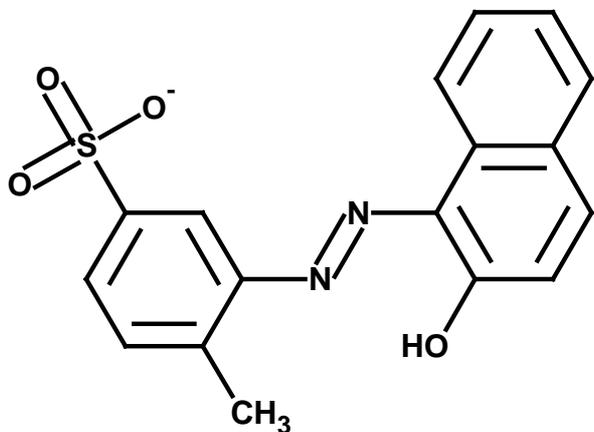
I coloranti acidi tingono la seta a temperatura più bassa di quella richiesta per tingere su lana:

- la seta non presenta l'ostacolo dato dalla cuticola
 - i coloranti hanno una affinità minore e a temperatura superiore discendono nel bagno.

Anche le solidità dei coloranti acidi su seta sono minori rispetto a quelle riscontrabili su lana.

Le fibre poliammidiche si tingono bene con i coloranti acidi, ma presentando un numero minore di residui cationici cui il colorante possa fissarsi tendono a dare esaurimenti minori.

STRUTTURE DI COLORANTI ACIDI



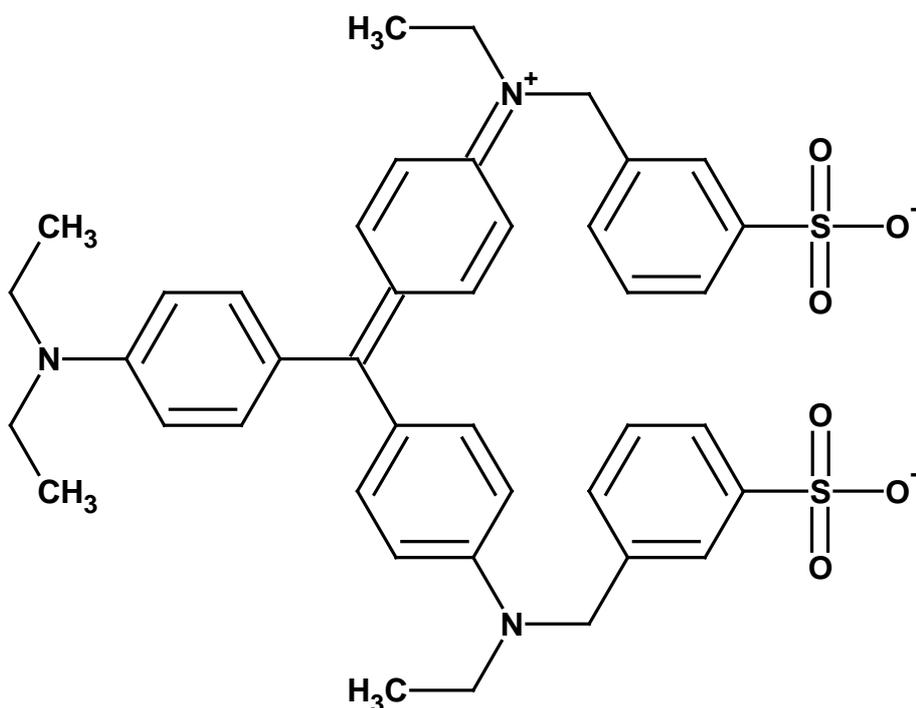
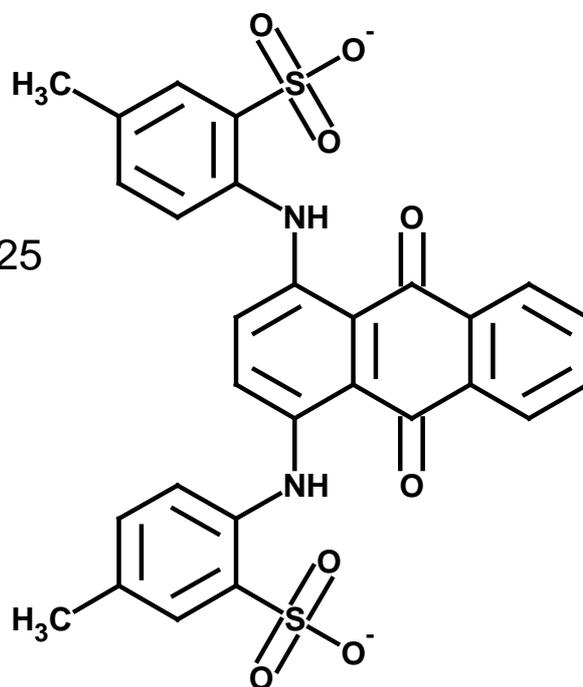
Acid Orange 8

CI 15575

Acid Green 25

CI 61570

anche alcuni coloranti acidi possono liberare ammine pericolose



Acid Violet 17

CI 42650

TINTURA CON COLORANTI AL CROMO

Le molecole di alcuni tipi di coloranti acidi presentano dei gruppi, capaci di fissarsi a ioni metallici con legami di coordinazione, posti in posizione tale da consentire la formazione di lacche insolubili e stabili.

Le tinture per mordenzatura, anticamente usate su tutte le fibre, sono ancora impiegate quasi esclusivamente per alcuni coloranti per lana, che si fissano alla fibra usando come mordenzante il cromo.

Questa tecnica di tintura, che ha avuto una notevole importanza, tende oggi ad esser abbandonata a causa dei problemi igienici e ambientali dovuti all'impiego dei sali di cromo esavalente durante il processo di cromatazione. Rimane in uso soprattutto per ottenere tinture in nero molto profonde, solide ed economiche.

La tintura avviene in bagno fortemente acido, la reazione con bicromato può avvenire sia prima che dopo l'applicazione del colorante.

TINTURA CON PREMETALLIZZATI

Per semplificare le modalità di applicazione, sono stati sviluppati già all'inizio del secolo coloranti nei quali la lacca è già formata precedentemente alla applicazione sulla fibra.

Sono i coloranti premetallizzati.

Essi rappresentano ancora oggi una parte molto consistente del mercato dei coloranti per fibre proteiche e poliammidiche a causa della semplicità del ciclo di applicazione e delle elevate solidità sia ad umido che alla luce.

Il meccanismo di tintura è analogo a quello dei coloranti acidi.

I coloranti premetallizzati vengono divisi in tre categorie principali:

- premetallizzati 1:1

contengono uno ione metallico e una molecola di colorante; il cromo in questo caso agisce anche da mordenzante.

Applicati principalmente su lana; in ambiente fortemente acido per ritardare la fissazione e ottenere tinture più egualizzate.

- premetallizzati 1:2

in cui ad uno ione metallico sono fissate due molecole di colorante.

Tingono in ambiente debolmente acido o neutro e sono adatti anche per seta e poliammidiche.

Su PA è preferibile un trattamento successivo con tannini o polielettroliti sintetici, allo scopo di migliorare la solidità.

-premetallizzati 1:2 insolubili

analoghi ai precedenti, ma privi di gruppi solfonici.

Nel bagno di tintura si presentano in forma dispersa e sono quindi adatti soprattutto per le fibre poliammidiche.

TINTURA DELLE POLIAMMIDI

Il comportamento tintoriale delle poliammidi è ibrido tra quello delle fibre sintetiche idrofobe e quello delle fibre proteiche.

Le poliammidiche possono essere tinte con coloranti dispersi, ma principalmente vengono tinte con coloranti acidi e premetallizzati, possono essere usati anche reattivi e diretti.

La formazione di legami ionici e covalenti dipende dalla presenza dei gruppi amminici terminali.

La basicità dei gruppi ammidici è troppo limitata essi contribuiscono significativamente ai legami ad idrogeno.

Il numero dei gruppi amminici terminali è necessariamente limitato.

La possibilità di fissare coloranti ionici o reattivi è quindi minore rispetto a lana e seta che hanno gruppi amminici anche in catena laterale.

A seconda della storia termomeccanica del filato, la posizione dei gruppi amminici può essere più o meno accessibile questo comporta possibili differenze di uniformità in tintura.

Esistono diversi tipi di poliammidiche modificate capaci di fissare maggiore quantità di coloranti.

TINTURA DELLE POLIAMMIDI

Coloranti acidi

La basicità di una poliammidica
è nell'ordine di 0.04 mol/kg,
(lana: circa 0.8 mol/kg; seta: circa 0.15 mol/kg).

Diventa importante il numero di gruppi solfonici
presenti sulla molecola del colorante.
Coloranti monosolfonati danno esaurimenti maggiori
rispetto ai polisolfonati.

Nella preparazione delle ricette è importante seguire
le indicazioni del fabbricante
anche svolgendo veri e propri calcoli stechiometrici
per stabilire la possibilità di esaurimento di ogni colorante
e alla quantità di ausiliari ritardanti
da impiegare per ottenere tinte unite.

I coloranti acidi per PA vengono classificati
in due gruppi tintoriali principali:

Gruppo A: tingono a pH 4.5 - 5.5
hanno buone caratteristiche di egualizzazione
solidità a umido: limitate, migliorate da post trattamento.

Gruppo B: tingono a pH 6 – 7
adsorbimento più rapido, egualizzazione minore,
richiedono l'uso di ritardanti
solidità ad umido: migliori, utile a volte il post trattamento

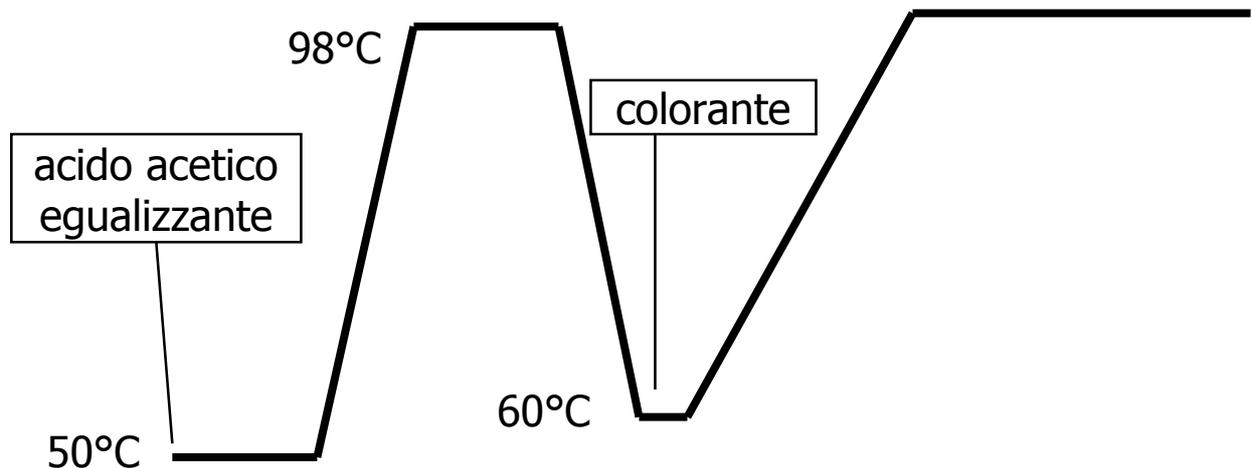
Ritardanti: tensioattivi anionici a catena piccola
e/o tensioattivi cationici.

Il post trattamento viene eseguito con tannini
o polielettroliti di sintesi ("tannini sintetici")

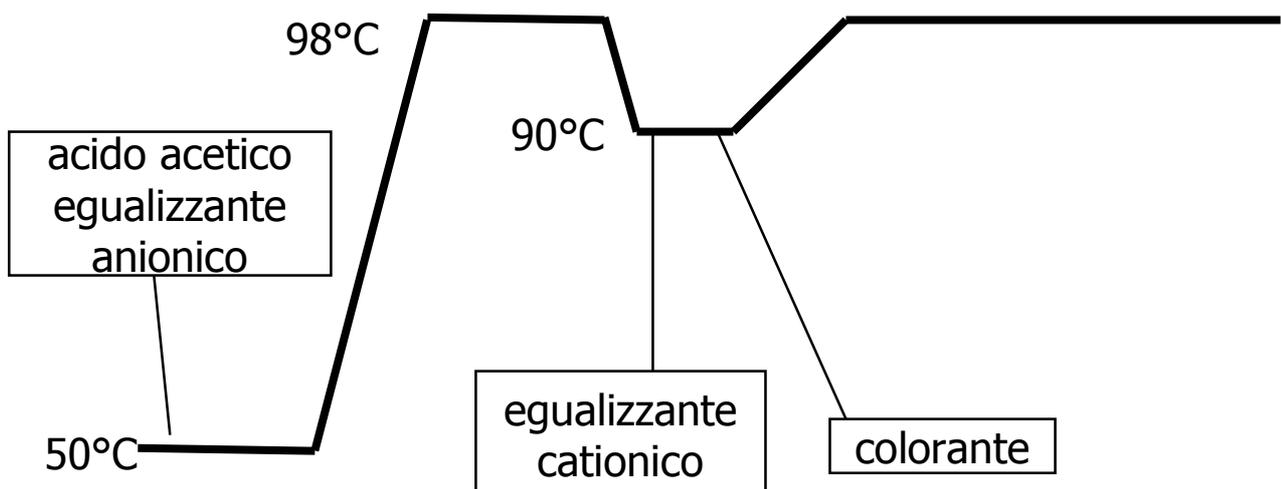
TINTURA DELLE POLIAMMIDI

Cicli di tintura con acidi

Per migliorare l'egualizzazione con coloranti del gruppo A può essere utile preriscaldare senza colorante.



Con coloranti del gruppo B può essere utile preriscaldare senza colorante e quindi aggiungere un equalizzante cationico



Ulteriori differenze possono derivare dall'uso di fibre caratterizzate da alta o da bassa velocità di tintura. Le PA 6 sopportano in genere temperature massime inferiori a quelle idonee per 6.6

TINTURA DELLE POLIAMMIDI

Coloranti premetallizzati

Le linee generali indicate per gli acidi valgono anche per i premetallizzati solubili che cioè portano gruppi solfonici liberi.

I premetallizzati insolubili del tipo 2:1 hanno scarso potere migratorio e quindi richiedono maggiore cautela durante l'adsorbimento:

l'aumento di temperatura deve essere piuttosto lento al disopra dei 60 – 70°C.

L'uniformità della tintura viene migliorata dal trattamento sotto pressione fino a 110 – 120°C.

Il post trattamento con polielettroliti ha lo scopo di formare composti di addizione tra il colorante, la fibra e il polielettrolita limitando quindi la tendenza del colorante a ridiscendere nel bagno durante il lavaggio.

I tannini naturali consentono buone solidità il loro colore ne limita però l'uso alle sole tinte scure e poco brillanti.

I tannini sintetici (polielettroliti anionici) vengono preferibilmente applicati sulla merce tinta e risciacquata compiendo di fatto un nuovo ciclo di tintura fino a 70 – 80°C. Un ulteriore miglioramento si può avere con un successivo trattamento con polielettroliti cationici.

CICLI DI LAVORAZIONE DELLE MISTE

Miste laniere

La tintura delle miste laniere è più problematica rispetto quella delle miste cellulosiche.

I casi sono differenti a seconda che si tratti di mischie con:

- cellulosiche
- seta
- poliammidiche
- acriliche
- poliestere (o acetato)

Quando la tintura avviene in fiocco o in filo/filato la lavorazione successiva è meno problematica a patto che prima della tessitura i filati siano stati convenientemente stabilizzati.

Nel caso di tintura in pezza può essere necessario tingere a uno o due bagni. Sono sempre possibili e spesso dannose le interazioni reciproche fra i coloranti selezionati per ogni singola fibra e le altre fibre presenti nella mischia.

La purga e i trattamenti successivi alla tintura devono tener conto delle caratteristiche di entrambe le fibre

I coloranti per cellulosiche tingono la lana
I dispersi e soprattutto i cationici per acrilica possono sporcarla.

I coloranti per lana possono sporcare le cellulosiche e/o le sintetiche.

CICLI DI LAVORAZIONE DELLE MISTE

Miste di lana e poliammide

Lana e poliammide vengono tinte da coloranti delle stesse classi tintoriali.

Per tingere le miste si impiegano coloranti acidi selezionati (gruppi II e III) e coloranti premetallizzati.

La poliammide si tinge più rapidamente ma consente una minore saturazione
la lana si tinge più lentamente ma raggiunge una maggiore saturazione.

L'esaurimento di miscele dei coloranti sulle due fibre può essere diverso e portare a disuniformità. soprattutto per tinte chiare è opportuno impiegare ritardanti che evitino l'esaurimento del bagno sulla sola poliammidica.

In alcuni casi si possono prevedere correzioni che tinguano preferenzialmente una sola delle due fibre.

Le disuniformità sono più evidenti con filati non in mischia intima e con intrecci di filati a diversa composizione.

La stabilizzazione termica della PA e della lana nei vari cicli di finitura deve impiegare temperature minori di 105°C

CICLI DI LAVORAZIONE DELLE MISTE

Miste di lana e cellulosiche

Lana e cellulosiche

vengono tinte entrambe dai coloranti diretti.

Le solidità sono in genere poco soddisfacenti.

Risultati migliori si hanno tingendo tono su tono con acidi (oppure premetallizzati) e diretti.

In tutti i casi si devono impiegare coloranti selezionati.

La tintura in due bagni prevede prima la tintura della lana poi quella del cotone.

L'uso di coloranti reattivi specifici selezionati per entrambe le fibre

dà i risultati migliori

sia per la gamma tintoriale che per le solidità.

Le miste di lana e acetato

richiedono per la lana

di acidi del gruppo III o premetallizzati,

si deve evitare la tintura a pH lontani da 7

e di dispersi per l'acetato.

La tintura deve avvenire a $T < 90^{\circ}\text{C}$ per evitare la saponificazione dell'acetato.

Ci possono essere problemi di migrazione reciproca, specie per un iniziale assorbimento del disperso sulla lana.

È possibile il trattamento a due fasi, includendo una pulitura riducente dell'acetato prima di tingere la lana.

CICLI DI LAVORAZIONE DELLE MISTE

Miste di lana e poliestere

Lana e poliestere
hanno comportamento tintoriale
completamente diverso.

La combinazione preferibile
è la tintura separata in fiocco o filato.

Durante le fasi successive della nobilitazione
si possono avere migrazioni incrociate dei coloranti,
con possibili variazioni di tono
oppure con sporcamenti di filati incolori o in tinte tenui.

Il caso delle mischie intime tinte in rocca
comporta fra l'altro il ritiro del PET
quando il bagno raggiunge l'ebollizione.

Dovendo tingere in pezza,
il PET va necessariamente tinto con carrier:
la lana non sopporta la tintura a 120 – 130°C.

Miste con poliesteri differenti,
come ad esempio PTT e PBT,
possono essere tinte anche in assenza di carrier.

L'esperienza su tali fibre è ancora limitata;
è preferibile compiere prove specifiche di messa a punto.

I trattamenti preliminari e il finissaggio delle pezze miste devono
essere compiuti in condizioni particolarmente blande
rispetto a ciò che è ammissibile per le singole fibre.
Per il poliestere è ammissibile un breve termofissaggio
a temperature non superiore a 185°C
sfruttando la relativa stabilità della lana al calore secco.

CICLI DI LAVORAZIONE DELLE MISTE

Riserva su altre fibre

Coloranti appartenenti alla stessa classe tintoriale ed eventualmente alle stesse sottoclassi possono dare su altre fibre sia riserve che stingimenti molto differenti.

Dal punto di vista chimico è possibile creare dei modelli che spieghino questi comportamenti dal punto di vista pratico è preferibile un approccio empirico date le molte variabili che possono influenzare il processo.

Questa e la prossima pagina riguardano coloranti acidi.

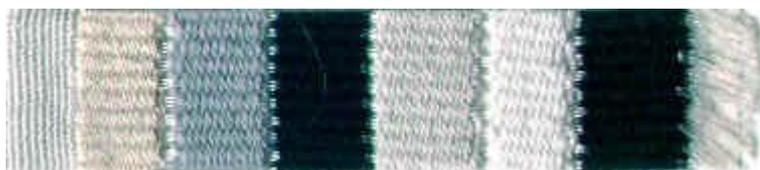
CA CO PA PET PAN WO



gruppo I



gruppo II-III



gruppo II-III



gruppo III

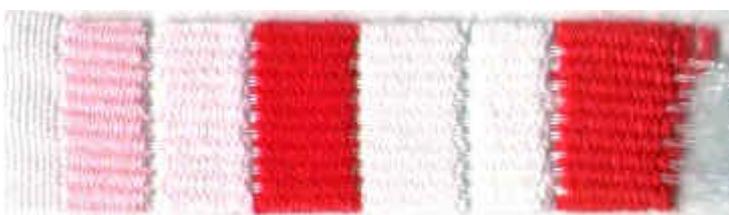
CICLI DI LAVORAZIONE DELLE MISTE

Riserva su altre fibre

CA CO PA PET PAN WO



gruppo I



gruppo I-II



gruppo II-III



gruppo II-III



gruppo III

ignora come hai ignorato le altre, e poi sarai le ultime ormai



gruppo III