
AUSILIARI DI TINTURA

Vanno sotto tale denominazione tutti quei composti che vengono aggiunti al bagno di tintura, o prima della vera fase di tintura o dopo, al fine di migliorare l'uniformità della tintura o le solidità generali.

Dal punto di vista del comportamento chimico, si possono suddividere in .

- ANIONICI,
- NON IONICI
- CATIONICI

Ausiliari anionici

Vengono utilizzati con coloranti acidi, in genere su cuoi al cromo.

Sono prodotti che presentano una carica negativa, in genere sono dei derivati solfonici di sostanze organiche, utilizzati sotto forma di sali sodici.

Elettricamente presentano la stessa carica dei coloranti acidi.

In questa classe venivano considerati alcuni tannini vegetali (Gambier e Sommaco), che per le loro caratteristiche non determinano un eccessivo effetto conciante, per contro presentano buona azione disperdente nei riguardi dei coloranti, assicurando buona uniformità di tinta.

Il loro utilizzo è andato diminuendo, soprattutto per i toni medio chiari, dato che compromettono la solidità alla luce, la finezza del fiore e rendono difficile la nuanzatura dato che impartiscono di per se una certa colorazione al substrato.

Più sfruttati sono, invece, i tannini sintetici a base di acidi naftalen solfonici e tannini fenolici bianchi solidi alla luce.

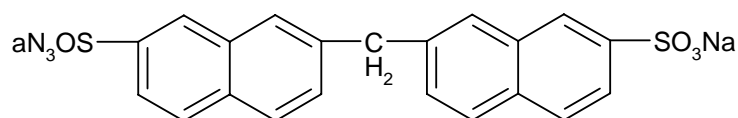
Questi vengono utilizzati soprattutto per nuances pastello, su cuoi a pieno fiore e in particolar modo su velours.

Questi tannini devono presentare scarso effetto conciante per non compromettere la finezza del fiore, pertanto vengono utilizzati nella loro forma neutralizzata; inoltre dato che durante il processo si può sviluppare dell'acido (soprattutto lavorando cuoi al cromo) che può compromettere l'uniformità di tintura, contengono sempre dei sistemi tampone in grado di neutralizzare l'acido che si sviluppa.

Presentano il massimo effetto ugualizzante se sono utilizzati prima dell'aggiunta del colorante (in fase di neutralizzazione).

Chimicamente sono derivati degli acidi naftalensolfonici condensati con formaldeide e neutralizzati.

Il più semplice della serie può essere rappresentato dalla seguente struttura :

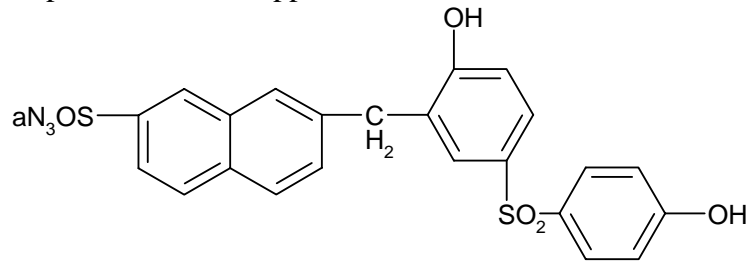


In tal caso è rappresentato un prodotto di condensazione di due moli di acido 2-naftalensolfonico con una di formaldeide.

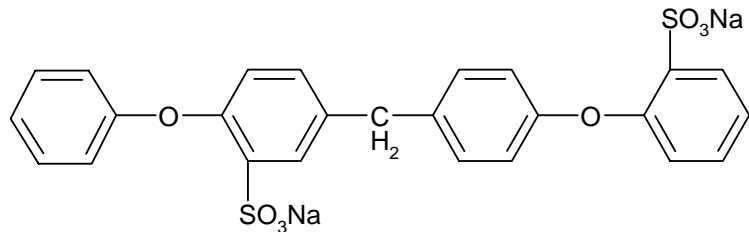
Un ausiliario di questo tipo pur avendo ottime caratteristiche di ugualizzante, non presenta solidità alla luce dato che tende ad ingiallire notevolmente.

Più solidi alla luce sono i derivati ottenuti dalla condensazione del 4,4' diidrossi-difenilsolfone con 2-naftilsolfonato sodico.

La struttura del tannino può essere così rappresentata :



Ancora più solidi alla luce sono i derivati dell'etere difenilico.



Questi tannini sono caratterizzati da una bassa astringenza, quindi non modificano in modo significativo la finezza del fiore, forniscono tinture molto uniformi e una discreta solidità alla luce. La presenza dei ponti a ossigeno conferisce loro un debole carattere anfotero, che ha effetto di degradare meno le nuances rispetto ai derivati naftalensolfonici. Sono posti in commercio sotto forma di sali sodici per garantire una loro completa solubilità in acqua.

Ausiliari non ionici

Gli ausiliari non ionici sono degli emollienti e emulgatori, non influenzano l'uniformità di tintura solo indirettamente.

Non presentano infatti competitività con il colorante nella reazione con la pelle, dato che non presentano dei gruppi in grado di interagire in maniera significativa.

Il loro effetto si spiega attraverso la eliminazione dalla superficie del cuoio degli ostacoli che si oppongono ad una tintura uniforme (come gli accumuli di grasso).

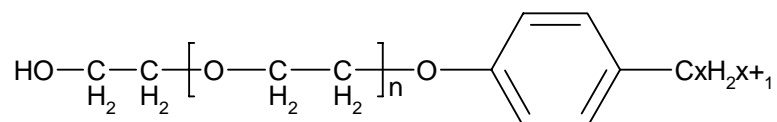
Consentono inoltre una penetrazione regolare dato che permettono una completa bagnabilità della pelle.

Gli ausiliari non ionici sono insensibili agli elettroliti, quindi possono essere aggiunti in qualunque ambiente.

Dal punto di vista chimico sono prodotti di addizione dell'ossido di etilene (o di propilene o di stirene) con derivati del tipo alcoli e/o fenoli, acidi grassi, ammine e/o alcanolammine.

I più numerosi sono i derivati dell'ossido di etilene condensati con alcoli o acidi grassi.

La struttura può essere così rappresentata :



Il gruppo alchilico in genere è costituito da 8-10 atomi di carbonio.

Il valore di n varia da 3 a 30. In base al numero di n si avranno dei prodotti a comportamento diverso, dato che influisce sulla solubilità in acqua del composto.

Per n bassi avremo dei prodotti a carattere lipofilo, quindi si comporteranno prevalentemente da emollienti, viceversa per n elevato si otterranno dei prodotti solubili in acqua che si comporteranno da emulsionanti.

Il numero di molecole di ossido di etilene influenza in modo significativo le nuances, in particolare :

- l'intensità di tinta diminuisce utilizzando tali ausiliari;
- la diminuzione dell'intensità di tinta aumenta all'aumentare del numero di n, utilizzando un derivato con n=30 l'intensità di tinta diminuisce di circa il 50% rispetto ad una tintura effettuata senza l'ausiliario;
- l'uniformità di tinta aumenta all'aumentare del numero di n.

I derivati dell'ossido di etilene oltre ad influenzare il cuoio, esercitano anche una certa azione sul colorante.

Presentano una certa tendenza ad aggregarsi con il colorante per formare strutture più complesse e voluminose.

Questi aggregati presentano minore capacità di diffusione, quindi una minore velocità di salita sulla fibra; il colorante reagisce in tempi più lunghi con una conseguente migliore distribuzione e uniformità di tinta.

Si deve rilevare che è necessario arrivare ad un compromesso tra uniformità e intensità, per cui i prodotti del commercio contengono preferenzialmente delle miscele di tensioattivi con diversi valori di n, in modo di ottimizzare l'effetto di ugualizzazione senza diminuire di molto l'intensità.

Oltre a tali vantaggi, i tensioattivi non ionici possono determinare qualche inconveniente.

Sono infatti sensibili a tutti quei prodotti che presentano un ossidrilico fenolico nella molecola, come i tannini vegetali e sintetici.

In questo caso l'ossidrilico fenolico sostituisce l'acqua sull'ossigeno a ponte, e il prodotto perde la sua solubilità e le sue caratteristiche tensioattive.

Un altro inconveniente può essere determinato dalla temperatura del punto di torbido del tensioattivo, temperatura a cui questo precipita.

Pertanto è opportuno prima dell'utilizzo dell'ausiliario non ionico effettuare delle prove di compatibilità con gli altri prodotti impiegati e con le condizioni di temperatura previste nel processo.

Ausiliari cationici

Gli ausiliari di tintura anionici e non ionici vengono utilizzati per migliorare l'uniformità di tinta anche se ne determinano una diminuzione dell'intensità.

Gli ausiliari cationici invece vengono utilizzati perché rinforzano l'intensità di tintura con i coloranti anionici, soprattutto su cuoi al cromo riconciati con tannini anionici, rappresentano quello che nella prassi vengono denominati **'invertitori di carica'**.

Impiegati in combinazione con i coloranti acidi facilitano la fissazione del colorante in superficie.

Evidentemente facilitano la fissazione anche di tutte le sostanze con carica negativa, tannini vegetali e sintetici, oli solfonati e solfati, migliorando la solidità all'acqua, al lavaggio e al sudore.

Nei riguardi dei coloranti basici, si comportano nello stesso modo visto per gli ausiliari anionici nei riguardi di coloranti acidi.

Generalmente sono sali di ammonio quaternario di ammine alifatiche, prodotti di condensazione di ammine alifatiche con dicloroalchili o con poliacidi, esteri di acidi grassi con trietanolammina, ecc.

Vengono particolarmente impiegati quando si vogliono ottenere tinte intense e brillanti.

Infatti, specialmente per cuoi al cromo riconciati con tannini, le tinte con coloranti anionici risultano avere un'intensità di tinta inferiore del 30-40% (utilizzando ca.3% di tannino su peso rasato), rispetto ad una tintura effettuata su puro cromo.

Inoltre, in tali condizioni, non è possibile aumentare di molto l'intensità di tinta raddoppiando o triplicando la quantità di colorante utilizzata.

Il motivo di questo è da ricercarsi nel fatto che i tannini hanno già occupato i siti reattivi sulla superficie del cuoio, per cui il colorante non sarà in grado di fissarsi in quantità maggiore.

Con l'impiego di ausiliari cationici, si producono dei nuovi siti di legame sul substrato per il colorante, quindi aumenterà la quantità di colorante fissato e di conseguenza l'intensità di tinta.

In effetti anche con tali ausiliari non è possibile ottenere le intensità di tinta ottenibili su cuoi al puro cromo, tuttavia i risultati sono soddisfacenti. (si arriva ad intensità del 65-70 % rispetto al puro cromo).

E' comunque da tenere presente che non tutti i coloranti sono in grado di fornire le stesse prestazioni con questi ausiliari cationici, pertanto l'effetto deve essere preventivamente confermato con prove sperimentali.

Inoltre in fase di utilizzo è opportuno considerare le seguenti modalità :

- prima di aggiungere l'ausiliario cationico è conveniente cambiare il bagno, in modo da evitare precipitazioni non controllate di sostanze anioniche mal esaurite, che comporterebbe la formazione di macchie o disuniformità di tintura;
- dopo il bagno con il cationico è bene effettuare un altro risciacquo,
- i prodotti cationici devono essere impiegati a temperature medie per evitare la formazione di aggregati con i coloranti;
- si deve scegliere accuratamente l'ausiliario in funzione del tipo di colorante impiegato per evitare la formazione di precipitati o sfumature non desiderate.

Da considerare che la cationicità dell'ausiliario non deve essere eccessiva, al fine di evitare una marcata disuniformità di tintura o addirittura la precipitazione del colorante.

A tal scopo sono stati posti sul mercato degli ausiliari con carattere di catione debole che possono essere utilizzati in combinazione con derivati anionici senza avere precipitazione delle corrispondenti coppie ioniche.

Questi contengono dei gruppi amminici, amidici o immidici e dei gruppi carbossilici, questi ultimi impediscono la precipitazione del sale (sono in pratica degli anfoioni).

Altri ausiliari

Oltre a quelli indicati possono essere utilizzati degli agenti mascheranti del tipo EDTA, sali sodici dell'acido solfosalicilico, solfoftalico, esametafosforico ecc.

Questi non entrano in competizione con il colorante nella reazione con la fibra, ma hanno lo scopo di eliminare l'effetto di alcuni sali presenti nel bagno di tintura, in particolar modo sali di calcio, magnesio e ferro, che potrebbero formare dei sali insolubili con i coloranti anionici e quindi formazione di macchie.

MECCANISMO DI AZIONE DEGLI AUSILIARI DI TINTURA

Si considera ora il meccanismo di azione degli ausiliari, in particolar modo degli ausiliari anionici su cuoi conciatissimi al cromo che rappresenta il caso più significativo e che più si manifesta nella pratica.

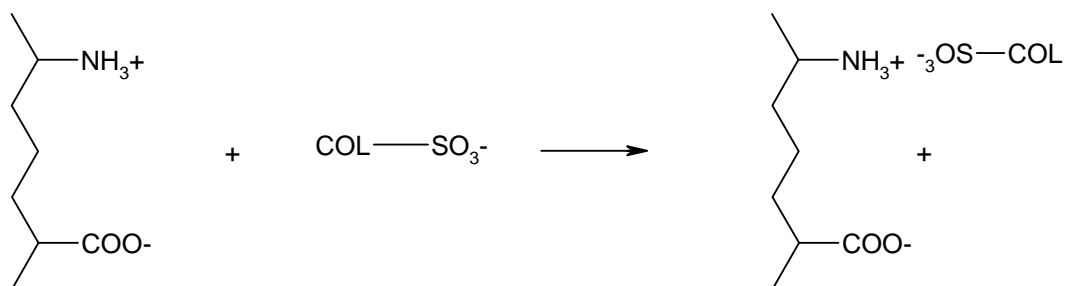
In linea di principio possiamo dire che l'azione dell'ausiliario si manifesta sotto due aspetti :

- modificazione del supporto,
- influenza sul colorante.

- modificazione del supporto.

L'ausiliario può legarsi al cuoio e quindi modifica la reattività del cuoio nei riguardi del colorante.

Considerando ausiliari anionici è possibile ipotizzare una reazione con il cuoio di questo tipo :



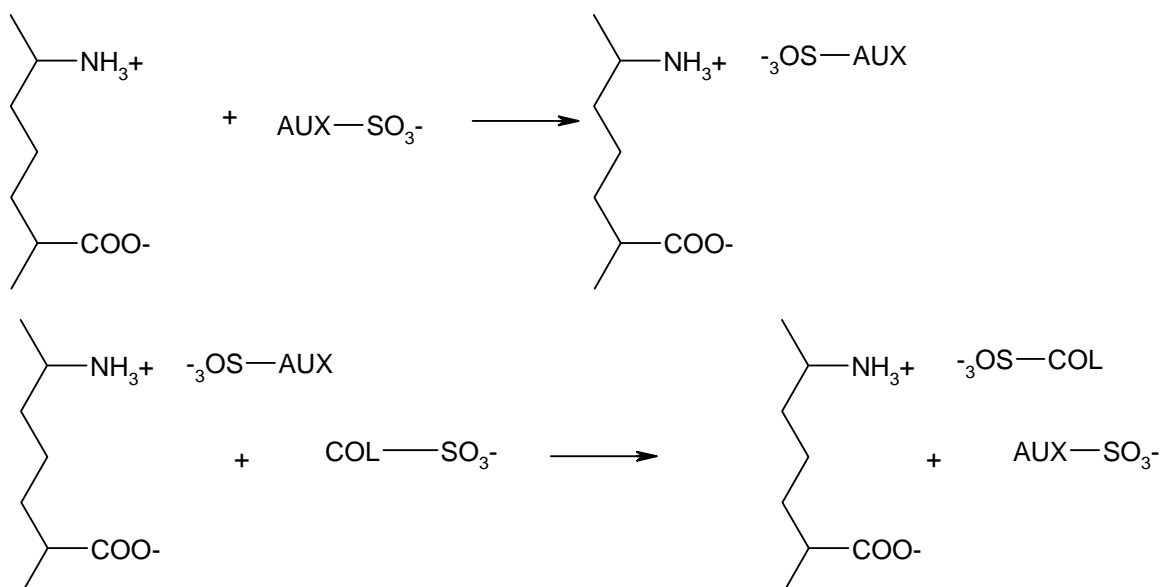
Si vede quindi che la reazione è del tutto simile a quella del colorante con il cuoio.

L'azione dell'ausiliario, quindi, sarà diverso a seconda della fase di lavorazione in cui esso viene aggiunto.

Infatti l'utilizzo del prodotto può avvenire in svariati modi che possono essere ricondotti a:

- aggiunta dell'ausiliario prima dell'aggiunta del colorante,
- aggiunta dell'ausiliario contemporaneamente al colorante,
- aggiunta dell'ausiliario dopo l'aggiunta del colorante.

Nel primo caso la reazione del colorante con la fibra deve avvenire attraverso un meccanismo del tipo :



Si tratta quindi di una reazione di spostamento, dove il colorante per potersi fissare alla fibra deve necessariamente spostare l'ausiliario precedentemente legato.

La reazione seguirà le regole generali dell'equilibrio chimico.

Quello che interessa dal punto di vista tintorio è che la reazione di salita del colorante sulla fibra dovrà essere necessariamente più lenta della reazione diretta, quindi il colorante avrà un tempo maggiore per distribuirsi in modo più uniforme.

In queste condizioni l'uniformità di tintura sarà massima.

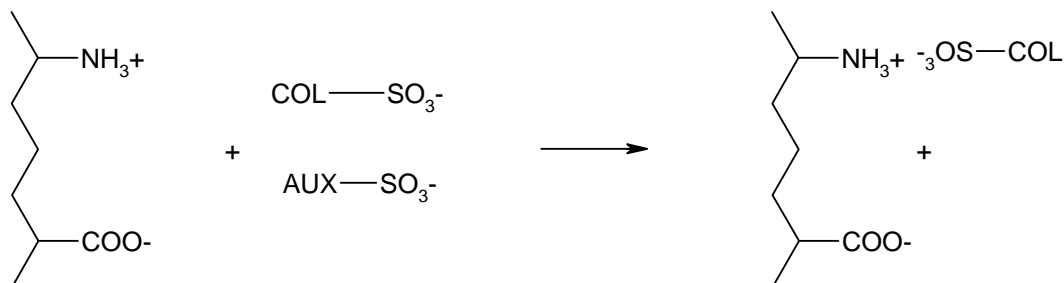
E' evidente che l'ausiliario dovrà legarsi alla fibra meno stabilmente del colorante, altrimenti questo non sarà in grado di spostarlo.

Inoltre, raggiunte le condizioni di equilibrio, vi sarà ancora una certa quantità di colorante non fissato nel bagno, dato che alla fine della tintura la concentrazione dell'ausiliario nel bagno sarà tale da far regredire, anche se in misura lieve, l'equilibrio di fissazione.

Il risultato è che l'esaurimento del bagno sarà nettamente inferiore rispetto ad una tintura senza ausiliario.

Un processo di questo tipo può essere seguito nella tintura in toni chiari o medi, dove si deve ricercare la massima uniformità di tinta e dove la diminuzione dell'intensità non comporta un consumo rilevante di colorante. E' evidente che questo procedimento è controproducente per i toni medio scuri e scuri, in tal caso il consumo di colorante non giustifica l'utilizzo dell'ausiliario dato che in ogni caso le disuniformità di tinta sono meno evidenti.

Nel secondo caso la reazione del colorante con la pelle può essere così schematizzata :



E' quindi una reazione di competizione tra il colorante e l'ausiliario, pertanto la salita del colorante sulla fibra sarà sicuramente più veloce del caso precedente ma nettamente inferiore a quella prevista in assenza dell'ausiliario dato che comunque c'è competizione tra i due reagenti nell'andare a legarsi agli stessi siti reattivi della pelle.

Quando colorante e ausiliario si saranno fissati alla fibra, il colorante rimasto nel bagno tenderà a spostare l'ausiliario fissato con un meccanismo del tutto analogo a quello visto al punto precedente. L'uniformità di tinta ottenibile è soddisfacente, inferiore tuttavia al caso precedente, in compenso l'intensità di tinta ne risente in positivo.

Può essere questo il modo di utilizzo degli ausiliari per tinte in toni medi, dove l'effetto negativo dell'ausiliario sulla intensità di tinta viene compensato da una migliore distribuzione del colorante in superficie.

Nel terzo caso non esiste competizione tra colorante e ausiliario, quindi l'intensità di tinta non ne risente come non verrà significativamente influenzata l'uniformità della tintura.

L'utilizzo degli ausiliari dopo la tintura può essere giustificata considerando che possono avere un certo effetto di solubilizzazione del colorante in eccesso depositato sulla superficie della fibra o di dispersione di accumuli di colorante formati in superficie se il colorante presenta limitata solubilità.

In tal caso si ottiene un miglioramento delle caratteristiche della tintura, soprattutto per quanto riguarda le solidità generali.

Possiamo riassumere nella seguente tabella l'effetto della sequenza di aggiunta dell'ausiliario e del colorante per quanto riguarda uniformità di tintura ed intensità di tinta:

Modalità di aggiunta dell'ausiliario	Aumento dell'uniformità della tintura	Diminuzione dell'intensità della tinta
Prima del colorante	+++++	+++++
Assieme al colorante	++++	+++
Dopo il colorante	+	+