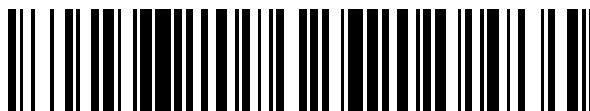


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 565 302**

51 Int. Cl.:

C09B 67/34 (2006.01)

D06P 3/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.09.2012** **E 12766772 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.03.2016** **EP 2760942**

54 Título: **Formulaciones con portadores de tinte basados en benzoato para artículos de meta-aramida**

30 Prioridad:

29.09.2011 US 201161540703 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

01.04.2016

73 Titular/es:

DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, Michigan 48674, US

72 Inventor/es:

GAMBLE, ALEKSANDR, T.;
DONATE, FELIPE, A. y
WASCHOWICZ, REBECCA, J.

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 565 302 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Formulaciones con portadores de tinte basados en benzoato para artículos de meta-aramida

Antecedentes de la invención**Campo de la invención**

- 5 Esta invención se refiere a artículos realizados con meta-aramida, por ej., fibra, tejidos y similares. En un aspecto, la invención se refiere a la tinción de artículos realizados con meta-aramida mientras que, en otro aspecto, la invención se refiere a facilitar la tinción de artículos realizados con meta-aramida a través del uso de un portador de benzoato.

Descripción de la técnica relacionada

- 10 Los artículos realizados con meta-aramida, por ej., fibras tales como NOMEX™ y CONEX™ (ambas isoftalamida de polimetafenileno, formadas por la reacción de meta-fenilendiamina y cloruro de isoftaloilo, y producidas por DuPont y Teijin, respectivamente), se usan en diversas aplicaciones, mayormente por sus propiedades de resistencia al fuego. Debido a su naturaleza hidrófoba, estos artículos son difíciles de teñir en baños de tinte acuosos típicos puesto que las moléculas del tinte no pueden penetrar fácilmente en el artículo.

- 15 Con el fin de facilitar la penetración del tinte, se debe usar un portador (a veces denominado ayuda a la tinción o disolvente) para hinchar el artículo y facilitar el transporte del tinte. El primer portador comúnmente utilizado fue acetofenona pero ha caído en desuso debido a problemas de mal olor y toxicidad, y se han dado a conocer o sugerido otros portadores como alternativa. Por ejemplo, el documento US 2005/0014435A1 describe la tinción de fibras de aramida con un baño de tinte formulado a partir de CYNDAE C-45 (disponible en Bozzetto, Inc.) como una ayuda a la tinción. El documento JP 60162883 describe el uso de un glicol éter (trietilenglicol monofenil éter) en un
- 20 baño de tinte para fibras de poliamida. El documento WO2006/122887A2 describe el uso de otro glicol éter (1-fenoxi-2-propanol) en la preparación de baños de tinte. El documento US2002/0144362A1 describe 3,5,5-trimetil-2-ciclohexen-1-ona, también conocida como isoforona, como un portador de tinte para fibras de poliamida. Esta patente también hace referencia a alquil cetonas y N-alquil ftalimidas como portadores de tinte. El documento USP 6.132.476 describe el uso de alcohol bencílico, N-alquil pirrolidonas, N,N-dialquil benzamidas, y aril éter como portadores de tinte. El documento USP 6.840.967 describe el uso de etilenglicol fenil éter, y diversas amidas y aminas como portadores de tinte. El documento JP 08134370 A2 describe el uso de diversos glicol éteres, a saber, dietilenglicol monofenil éter, etilenglicol monofenil éter, etilenglicol monobencil éter, y dietilenglicol monobencil éter como portadores de tinte. El documento US se refiere a métodos para teñir materiales fibrosos tales como poliamidas aromáticas, polibencimidazoles y poliimidas aromáticas. El benzoato de butilo es mencionado como un
- 25 portador de tinte por T. Vigo en "Textiles Processing y Properties - Preparation, Dyeing, Finishing, and Performance", Textile Science and Technology 11, Elsevier Publishing, 1994, p. 137.
- 30

- Pese a la identificación y usos propuestos de estos muchos y variados portadores de tinte, sigue habiendo interés en identificar nuevos portadores de tinte para usar con artículos realizados con meta-aramida, particularmente fibras, que tengan un rendimiento competitivo con acetofenona, pero sin los problemas de mal olor y toxicidad asociados con el uso de la acetofenona.
- 35

Compendio de la invención

Sorprendentemente, los benzoatos de glicol éter, los benzoatos de glicol y el benzoato de metilo facilitan la tinción de artículos realizados con meta-aramida a un pH neutro o próximo al mismo. La adición de un tensioactivo aniónico, tal como lauril sulfato de sodio, mejora el rendimiento de estos benzoatos.

- 40 En una realización la invención es una formulación de tinte acuosa que comprende:

- A. Un tinte catiónico;
- B. Al menos uno de un benzoato de glicol éter y benzoato de glicol;
- C. Agua; y
- D. Opcionalmente, un tensioactivo aniónico.

- 45 En una realización, en la formulación de tinte tiene un pH de 6 a 8. En una realización, el agua es desionizada.

En una realización, la invención es un método para teñir un artículo realizado con meta-aramida, comprendiendo dicho método la etapa de poner en contacto el artículo de meta-aramida con una formulación de tinte que comprende:

- A. Un tinte catiónico;
- 50 B. Al menos uno de un benzoato de glicol éter y benzoato de glicol;

C. Agua; y

D. Opcionalmente, un tensioactivo aniónico;

teniendo la formulación un pH de 6 a 8.

Descripción detallada de la realización preferida

5 Definiciones

Los intervalos numéricos en esta descripción son aproximados, y de ahí que puedan incluir valores fuera del intervalo, a menos que se indique otra cosa. Los intervalos numéricos incluyen todos los valores desde e incluyen los valores inferiores y superiores, en incrementos de una unidad, siempre que haya una separación de al menos dos unidades entre cualquier valor inferior y cualquier valor superior. Como ejemplo, si una propiedad composicional, física u otra, tal como, por ejemplo, el peso molecular, etc., es de 100 a 1.000, luego todos los valores individuales, tales como 100, 101, 102, etc., y subintervalos, tales como 100 a 144, 155 a 170, 197 a 200, etc., se enumeran expresamente. Para los intervalos que contienen valores que son inferiores a uno o que contienen números fraccionarios superiores a uno (por ej., 1,1, 1,5, etc.), una unidad que sea 0,0001, 0,001, 0,01 o 0,1 se considera apropiada. Para los intervalos que contienen números de un solo dígito inferiores a diez (por ej., 1 a 5), una unidad que sea 0,1 se considera típicamente apropiada. Estos son sólo ejemplos de lo que se pretende específicamente, y todas las posibles combinaciones de valores numéricos entre el valor más bajo y el valor más alto enumerado, se deben de indicar expresamente en esta descripción. Los intervalos numéricos se proporcionan en esta descripción para, entre otras cosas, las cantidades relativas de los componentes del baño de tinte.

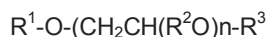
"Que comprende", "que incluye", "que tiene" y expresiones similares, no pretenden excluir la presencia de cualquier componente, etapa o procedimiento adicional, ya sea o no que el mismo se describa específicamente. Con el fin de evitar cualquier duda, todas las composiciones, disoluciones o baños, procedimientos, etc., dados a conocer a través del uso de la expresión "que comprende" puede incluir una o más etapas, piezas de equipo o partes de componentes, y/o materiales adicionales, a menos que se indique lo contrario. En cambio, la expresión, "que consiste esencialmente en" excluye del alcance de cualquier reivindicación anterior cualquier otro componente, etapa o procedimiento, exceptuando los que no son esenciales para la operabilidad. La expresión "que consiste en" excluye cualquier componente, etapa o procedimiento no específicamente delineado o enumerado. La expresión "o", a menos que se indique otra cosa, se refiere a los miembros enumerados individualmente así como a cualquier combinación de los mismos.

Portadores de tinte

Los portadores de tinte usados en la práctica de esta invención incluyen benzoatos de glicol y benzoatos de glicol éter.

Los benzoatos de glicol, también conocidos como dibenzoatos de alquilenglicol, tienen típicamente un grupo alquileo (por ej., -CH₂CH₂-) de 2 a 10 átomos de carbono puenteando los dos grupos benzoicos (por ej., C₆H₅-(C=O)-O-), más típicamente de 2 a 6 átomos de carbono y aún más típicamente de 2 a 4 átomos de carbono. Los benzoatos de glicol representativos incluyen mono- y dibenzoatos de dietilenglicol, mono- y dibenzoatos de dipropilenglicol, benzoatos de trietilenglicol y dibenzoatos de trimetilenglicol.

Los benzoatos de glicol éter usados en la práctica de esta invención son de la fórmula



En la que R¹ es un grupo alquilo C¹⁻¹⁰, fenilo o bencilo, R² es bien hidrógeno, metilo o etilo, R³ es O=C-C₆H₅ procedente de ácido benzoico, y n = 1-3. Los benzoatos de glicol éter representativos incluyen benzoato de 1-metoxi-2-propilo, benzoato de 2-propoxietilo, benzoato de 2-butoxietilo, benzoato de 2-(2-fenoxietoxi)etilo y benzoato de 2-(2-fenoxi-1-metiletoxi)-1-metiletoxi.

Los benzoatos de esta invención se pueden usar solos o en combinaciones entre sí y/o en combinaciones con uno o más de otros glicoles y/o uno o más alcoholes. Las mezclas representativas incluyen una mezcla de dibenzoatos de propilenglicol, o una mezcla de benzoatos de dipropilenglicol, o una mezcla de mono-benzoato de propilenglicol, o una mezcla de un dibenzoato de propilenglicol y un benzoato de dipropilenglicol, y similares. Una mezcla comercial de interés es el plastificante BENZOFLEXTM 284, el cual es una mezcla de 1,2-propanodiol y dibenzoato disponible en the Eastman Chemical Company y que se usa típicamente en aplicaciones de policloruro de vinilo. Otra mezcla de interés, es una mezcla de benzoato de metilo y VELATETM 368 que es benzoato de 2-etilhexilo y también está disponible en the Eastman Chemical Company. VELATETM 368 se usa típicamente en revestimientos de pintura.

En una realización el portador de tinte de benzoato de glicol y/o benzoato de glicol éter de esta invención, se usa en combinación con uno o más tensioactivos aniónicos. En la práctica de esta invención, se puede usar cualquier tensioactivo aniónico que facilite que el portador de benzoato proporcione el tinte a la fibra de aramida. Los tensioactivos aniónicos representativos son los sulfonatos de alquilo lineales (por ej., lauril sulfato de sodio, decil

sulfato de sodio, tetradecil sulfato de sodio), y los diversos tensioactivos aniónicos DOWFAX™ disponibles en The Dow Chemical Company.

La cantidad de benzoatos de glicol éter y benzoatos de glicol en la formulación de tinte es típicamente de 3 a 6 por ciento en peso (% en peso), más típicamente de 3,5 a 5% en peso. La cantidad de tensioactivo, si está presente, es típicamente de 1 a 4% en peso, más típicamente de 1,5 a 3% en peso.

Tinte catiónico

En la práctica de esta invención, se puede usar una variedad de tintes catiónicos, y se pueden preferir diferentes tintes catiónicos dependiendo del procedimiento de tinción empleado y del artículo a teñir.

Los tintes catiónicos representativos (a veces denominados tintes básicos) incluyen ASTRAZON™ verde oliva BL y ASTRAZON™ naranja 3RL (también conocidos, respectivamente, como verde básico 6 y naranja básico 27, y ambos fabricados anteriormente por Verona Dyestuffs) y amarillo básico 21, azul básico 41, y rojo básico 18 (además identificados en el índice de color, tercera edición, publicado por the Society of Dyers and Colourists, Dean House, Piccadilly Bradford, Yorkshire, Inglaterra). Son también útiles como tintes catiónicos rojo GL, amarillo 5GL, azul X-3GL-300, y rojo FB, comercializados con el nombre comercial BASACRYL™ de BASF Corporation. La formulación acuosa puede incluir cualquier combinación de estos tintes.

La cantidad de tinte en la formulación de tinte puede variar ampliamente, pero típicamente el tinte está presente en una cantidad de 0,05 a 5% en peso, más típicamente en una cantidad de 0,1 a 1% en peso.

Formulación de tinte

En la formulación de tinte usada en esta invención, es una formulación acuosa que comprende (A) un tinte catiónico, (B) al menos uno de un benzoato de glicol éter y benzoato de glicol, (C) agua, preferiblemente agua desionizada, y (D) opcionalmente un tensioactivo aniónico. En una realización, formulación de tinte usada en esta invención es una formulación acuosa que consiste esencialmente en (A) un tinte catiónico, (B) al menos uno de un benzoato de glicol éter y benzoato de glicol, (C) agua, y (D) opcionalmente un tensioactivo aniónico. La formulación de tinte puede ser, bien una disolución o una dispersión bajo condiciones de tinción.

Diversos aditivos pueden estar presentes en la formulación de tinte, y estos incluyen materiales tales como una o más sales, por ej., nitrato o cloruro de sodio, y/o emulsionantes, y/o tensioactivos distintos a los tensioactivos aniónicos, y/o absorbedores de luz ultravioleta, y/o ajustadores de pH, y/u otros glicoles, por ej., metoxitriglicol, y/o ayudas de procesamiento, y similares. Estos aditivos son bien conocidos en la técnica, y si se usan, se usan en cantidades convencionales y maneras convencionales.

El pH de la formulación es típicamente de 6 a 8, más típicamente de 6,3 a 6,8. La temperatura de la formulación de tinte, particularmente cuando se usa como un baño de inmersión es típicamente de 120°C a 170°C, más típicamente de 130°C a 150°C. La mayor parte de la formulación de tinte es, naturalmente, agua. Si por cualquier motivo se desea un concentrado de la formulación de tinte, por ej., para su transporte, almacenamiento, etc., se disminuye en consecuencia la cantidad de agua y se aumentan proporcionalmente las cantidades relativas de los otros componentes de la formulación. Para que esté lista para usar, simplemente se añade agua al concentrado para diluirlo hasta alcanzar la concentración deseada de los otros componentes.

Los artículos realizados con meta-aramida se pueden teñir usando la formulación de tinte de esta invención y los procedimientos de tinción convencionales. En una realización, el artículo, por ej., una fibra, se sumerge en un baño de la formulación de tinte bajo condiciones de tinción convencionales durante un período de tiempo suficiente para permitir que el tinte penetre y se adhiera a la fibra, y seguidamente se retira del baño y se seca. En una realización, la fibra se adhiere a un montaje interno (diseñado para sujetar la fibra) de un depósito con forma cilíndrica, que está lleno o parcialmente lleno con el baño de formulación de tinte y herméticamente cerrado, a continuación el depósito se coloca sobre o dentro de un dispositivo diseñado para calentar el baño hasta una temperatura de tinción apropiada y se hace rotar el depósito durante el período de tiempo necesario para obtener el nivel deseado de tinción (típicamente medido en horas). Al final del ciclo de tinción, la fibra se retira del depósito y se seca. En otras realizaciones, la formulación de tinte se puede aplicar al artículo de una manera y en condiciones distintas a las condiciones de inmersión típicas, que también permiten que el tinte penetre y se adhiera al artículo.

Aunque la invención es particularmente útil para teñir fibras de meta-aramida u otros artículos de este tipo, la invención es también útil para teñir artículos fabricados a partir de otros polímeros de amida que incluyen, pero no se limitan a, polímeros de para-aramida, por ej., KEVLAR™, y polímeros de poliamida, por ej., NYLON™.

Realizaciones específicas

El equipo usado para teñir fibra de meta-aramida (NOMEX™ de DuPont) permitió la evaluación simultánea de 12 disoluciones de tinte individuales y muestras de NOMEX™ usando sólo aproximadamente 20 mililitros (ml) de disolución de tinte y muestras que median 3 centímetros (cm) x 3 cm. El dispositivo se configuró en un montaje de tipo rotisería. Un eje central que contenía 6 sujeciones provistas de pinzas de resorte se fijó a rodamientos de

casquillo de metal dentro del horno. Uno de los extremos del eje sobresalía a través del rodamiento fuera del horno, en donde se unió a un motor de velocidad variable. Las sujeciones podían cada una sujetar 2 ampollas de acero inoxidable que median aproximadamente 15,4 cm (6 pulgadas) de longitud y 2,54 cm (1 pulgada) de grosor. Las ampollas se ajustaron con juntas de compresión Swagelok en un extremo y se soldaron en el otro, y se adecuaron a una presión superior a (>) 68 bares (1.000 libras por pulgada cuadrada nanométricas (psig)) para ensayos en el intervalo de 100 a 160 °C. Cuando se sujetaron a los soportes, las ampollas se pudieron rotar extremo sobre extremo para proporcionar un mezclado adecuado y una tinción uniforme de la muestra. Los ensayos se realizaron a 140 °C y 50 rpm.

Todos los ensayos se realizaron en presencia de una cantidad excesiva de tinte. Se preparó una disolución acuosa de licor de tinte que contenía 0,1% en peso de azul básico nº 3 a un pH de 6,3 (ajustado con 0,1 N de NaOH) y se usó para todos los experimentos. En un experimento típico, se colocó una ampolla sobre una balanza analítica de laboratorio dentro de un soporte y a continuación se pesaron 18,81 g de la disolución de tinte en el interior de la misma, seguido de 0,80 g de benzoato de 1-metoxi-2-propilo, y 0,40 g de lauril sulfato de sodio (SLS). Se insertó una muestra de NOMEXTM que pesaba 0,19 g en la ampolla que se ajustó luego con un tronillo y se cerró herméticamente con la junta Swagelok. El baño de tinte final contenía 4% de benzoato de 1-metoxi-2-propilo y 2% de SLS. Este procedimiento se repitió con la siguiente ampolla usando el disolvente y tensioactivo deseados. Cuando se usó un tensioactivo, la concentración final de ingredientes activos de tensioactivo se mantuvo en 2% en peso. Todas las ampollas se pesaron llenas y se registraron los pesos.

Las ampollas se colocaron en los soportes y se sujetaron con las pinzas de resorte. El horno se encendió y ajustó a 140 °C. El motor se encendió y ajustó a 50 rpm. Se ajustó un temporizador en 1 hora y 27 minutos. Transcurrido este tiempo el horno se enfrió a 50 °C y las ampollas fueron retiradas por un operario con guantes resistentes al calor y otro equipo protector. Las ampollas se colocaron en un cubo con hielo, para enfriarlas hasta alcanzar la temperatura ambiente, momento en el cual se secaron, se volvieron a pesar hasta asegurarse que no se perdió contenido, y se abrieron enseguida.

Las muestras se retiraron con pinzas y se colocaron en botellas de vidrio de 28 gramos (1 onza) separadas, que contenían 30 ml de agua desionizada y se etiquetaron apropiadamente. Las botellas se cerraron herméticamente y se colocaron en un batidor de laboratorio durante 10 minutos, luego se retiraron del batidor, se abrieron y se desechó el agua de enjuague. Este procedimiento se repitió al menos dos veces, hasta que el agua de enjuague no contenía ninguna cantidad residual de tinte azul. Las muestras se retiraron de las botellas, se secaron con toallas de papel, se colocaron en platos de pesaje de aluminio etiquetados, los cuales después se colocaron en un horno a 40 °C para secar durante 40 minutos. Transcurrido este tiempo, las muestras se retiraron del horno y se colocaron en platos de plástico cubiertos. Se tuvo cuidado de mantener los platos alejados de la luz, puesto que el color del material NOMEXTM teñido se podía degradar por exposición a la luz.

Se usó un colorímetro ULTRASCANTM Vis de Hunter Lab para medir el color de las muestras teñidas en términos de un sistema de coordenadas L, a, b. El colorímetro se calibró con un azulejo blanco D65-10 Diffuse 8° proporcionado por el fabricante. Se colocó una muestra sin teñir de NOMEXTM en el centro de un azulejo de cerámica negro de 10,8 cm x 10,8 cm (4,25 x 4,25 pulgadas) provisto de una máscara diseñada para ayudar a la posición y sujeción de la muestra sobre la baldosa. Se tomaron varias lecturas y se promediaron los resultados. La muestra sin teñir se reemplazó por una de las muestras teñidas, de manera que se pudiera obtener una lectura de color. Este procedimiento se repitió con todas las muestras. Los resultados se resumen en la Tabla, a continuación.

Tabla

Resultados de color de las muestras teñidas

Ej.	Disolventes y tensioactivos añadidos a la disolución de tinte	Lecturas del color de las muestras		
		L	a	b
1	Muestra de NOMEX sin teñir	81,34	2,41	6,38
2	En blanco	43,44	-12,74	-9,49
3	2% de SLS	60,8	-26,9	-11,76
4	2% de 1-fenoxi-2-propanol	36,51	-19,54	-14,79
5	4% de 1-fenoxi-2-propanol	30,95	-20,64	-15,49

		Lecturas del color de las muestras		
6	4% de 1-fenoxi-2-propanol + 2% de SLS	37,45	-27,91	-16,27
7	2% de 1-fenoxi-2-propanol + 2% de SLS	50,44	-3,1	-15,92
8	2% de 1-fenoxi-2-propanol + DOWFAX™ 2A1 (2% de activos)	39,91	-24,19	-17,84
9	4% de benzoato de 1-metoxi-2-propilo	42,13	-26,88	-11,97
10	4% de benzoato de 1-metoxi-2-propilo + 2% de MTG	39,09	-25,38	-12,2
11	4% de benzoato de 1-metoxi-2-propilo – TERGITOL™ 15-S-40 (2% de activos)	43,45	-24,31	-10,95
12	4% de benzoato de 1-metoxi-2-propilo - 2% de SLS	29,03	-19,54	-11,4
13	4% de benzoato de 2-propoxietilo	36,11	22,2	-8,58
14	4% de benzoato de 2-butoxietilo	35,14	19,2	-6,92
15	4% de benzoato de 2-butoxietilo + 2% de MTG	33,62	-19,08	-4,46
16	4% de benzoato de 2-butoxietilo + TERGITOL™ 15-S-40 (2% de activos)	41,76	-19,76	-7,4
17	4% de benzoato de 2-butoxietilo + 2% de SLS	29,73	18,8	-11,56
18	4% de benzoato de 2-(2-fenoxietoxi)etilo	33,4	-13,96	-9,12
19	4% de benzoato de 2-(2-fenoxi-1-metiletoxi)-1-metiletoxi	32,39	-22,65	-14,69
20	4% de benzoato de 2-(2-fenoxi-1-metiletoxi)-1-metiletoxi + 2% de MTG	40,66	-23	-7,5
21	4% de benzoato de 2-(2-fenoxi-1-metiletoxi)-1-metiletoxi + TERGITOL™ 15-S-40 (2% de activos)	43,81	-20,75	-6,05
22	4% de benzoato de 2-(2-fenoxi-1-metiletoxi)-1-metiletoxi + 2% de SLS	32,68	-20,66	-13,44
23	4% de benzoato de metilo	36,97	-15,53	-4,41
24	4% de BENZOFLEX™ 284	33,26	-13,29	-5,96
25	4% de VELATE™ 368	39,42	-18,25	-4,29

Ejemplos 2-25 cada uno contenía 0,1% de la disolución de tinte.

™ marca comercial de The Dow Chemical Company

SLS = tensioactivo de lauril sulfato de sodio (100% de activos)

5 MTG = metoxitriglicol

TERGITOL™ 15-S-40 = tensioactivo de alcohol secundario lineal etoxilado (70% en agua)

DOWFAX™ 2A 1 = tensioactivo de alquildifenil óxido disulfonato (45% en agua)

BENZOFLEX™ 284 = mezcla de dibenzoato de propilenglicol, dibenzoato de dipropilenglicol y monobenzoato de propilenglicol de Eastman Chemicals

10 VELATE™ = mezcla ésteres de benzoato de Eastman Chemicals

El sistema de coordenadas de color de Hunter define el color en términos de una tabla con coordenadas L, a, y b. Las escalas a y b varían de positivo a negativo. Cuanto más negativa sea la a, más verde parecerá la muestra, y cuanto más positivo sea el valor, más roja parecerá la muestra. De manera similar, cuanto más negativa sea la b, el tono de color será más azul, y cuanto más positivo sea el valor, más amarillo será el tono de color. La escala L varia

de 0 (negro) a 100 (banco). Cuanto menor sea el valor L, más oscuro será el tono de color y mejor la profundidad de color. En consecuencia, los valores L inferiores son indicativos de una penetración de tinte mejorada en la fibra.

Como se puede observar en la tabla, la muestra sin teñir (Ejemplo 1) tenía un valor L muy alto (81,34) y un valor b positivo es indicativo de una tinción mala (como era de esperar en la muestra sin teñir). El uso de la disolución de tinte sin disolventes o tensioactivos (Ejemplo 2) dio como resultado algo de tinción con un valor L de 43,4. La adición de lauril sulfato de sodio (SLS) al 2% a la disolución de tinte (Ejemplo 3) no mejoró la penetración del tinte y en realidad la empeoró como lo indica un valor L de 60,8. La adición de 1-fenoxi-2-propanol, una conocida ayuda a la tinción, a la disolución de tinte en una concentración del 2% (Ejemplo 4) o 4% (Ejemplo 5) mejoró el rendimiento de tinción, como lo indican unos valores L de 36,5 y 30,95, respectivamente. La combinación de este disolvente con SLS o DOWFAX™ 2A1, dio realmente como resultado un rendimiento peor (ejemplos 6-8).

Como se puede observar, las disoluciones de baño de tinte que contenían 4% de benzoatos de glicol éter (ejemplos 9, 13, 14, 18, 19) proporcionaron un buen rendimiento de tinción, como se evidencia en unos valores L tan bajos como de 32,39, que son comparables a los obtenidos con 1-fenoxi-2-propanol. Sorprendentemente, al combinar estos benzoatos de glicol éter con SLS (ejemplos 12, 17, y 22) mejoró la profundidad del color más allá de la obtenida con el control 1-fenoxi-2-propanol, como lo indican unos valores L inferiores a 30,0. La adición de DOWFAX™ 2A1 o MTG tuvo un pequeño efecto, mientras que la adición del tensioactivo no iónico TERGITOL™ 15-S-40 fue en realidad perjudicial. BENZOFLEX™ 284 (una mezcla de dibenzoatos y mono-benzoatos de glicol de Eastman Chemical Company), VELATE™ 368 (un éster de benzoato de Eastman Chemical Company), y benzoato de metilo también demostraron ser buenos portadores de tinte.

REIVINDICACIONES

1. Una formulación acuosa de tinte, que comprende:
 - A. Un tinte catiónico;
 - B. Al menos uno de un benzoato de glicol éter y benzoato de glicol;
 - 5 C. Agua; y
 - D. Opcionalmente, un tensioactivo aniónico.
2. La formulación de tinte según la reivindicación 1, con un pH de 6 a 8.
3. La formulación de tinte según la reivindicación 1, en la que el benzoato de glicol éter es de la fórmula
$$R^1-O-(CH_2CH(R^2O))_n-R^3$$
 - 10 en la que, R^1 es un grupo alquilo C_{1-10} , fenilo o bencilo, R^2 es bien hidrógeno, metilo o etilo, R^3 es $O=C-C_6H_5$ procedente de ácido benzoico, y $n= 1-3$.
 4. La formulación de tinte según la reivindicación 3, en la que el tinte está presente en una cantidad de 0,05 a 5% en peso, el al menos uno de un benzoato de glicol éter y benzoato de glicol está presente en una cantidad de 3 a 6% en peso, y el agua es desionizada.
 - 15 5. La formulación de tinte según la reivindicación 4, en la que el benzoato de glicol éter es al menos uno de benzoato de 1-metoxi-2-propilo, benzoato de 2-propoxietilo, benzoato de 2-butoxietilo, benzoato de 2-(2-fenoxietoxi)etilo y benzoato de 2-(2-fenoxi-1-metiletoxi)-1-metiletoxi; y el benzoato de glicol es al menos uno de mono- y dibenzoatos de dietilenglicol, mono- y dibenzoatos de dipropilenglicol, benzoatos de trietilenglicol y dibenzoatos de trimetilenglicol.
 - 20 6. La formulación de tinte según la reivindicación 5, en la que el tensioactivo aniónico está presente en una cantidad de 1 a 4% en peso.
 7. La formulación de tinte según la reivindicación 6, en la que el tensioactivo aniónico es un sulfonato de alquilo lineal.
 - 25 8. Un método para teñir un artículo de meta-aramida, comprendiendo este método la etapa de poner en contacto el artículo de meta-aramida con una formulación de tinte, que comprende:
 - A. Un tinte catiónico;
 - B. Al menos uno de un benzoato de glicol éter y benzoato de glicol;
 - C. Agua; y
 - D. Opcionalmente, un tensioactivo aniónico;
 - 30 teniendo la formulación de tinte un pH de 6 a 8.
 9. El método según la reivindicación 8, en el que el artículo se sumerge en un baño de la formulación de tinte.
 10. Un artículo de meta-aramida teñido mediante el método según la reivindicación 8.
 11. El artículo según la reivindicación 10, en forma de una fibra.