

EL REGISTRO DE PATENTES DE ESPAÑA  
P- 27.861  
D.E. No. 843.394



305710

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

PATENTE D E INTRODUCCION

formulada el 6 de noviembre de 1964, con el núm. 305.710

e n

E S P A Ñ A

por DIEZ años

a nombre de DEUTSCHE GOLD-UND SILBER-SCHEIDEANSTALT VORMALS  
KOESSLER, entidad alemana, establecida en Weissfrauenstrasse  
9, Frankfurt (Main), República Federal Alemana, por:

" UN PROCEDIMIENTO PARA EL BLANQUEO, ESPECIALMENTE DE SUSTANCIAS  
ORGANICAS, EN SOLUCIONES ACUOSAS ACIDAS DE CLORITOS "

-----  
El procedimiento según el invento concierne a mejoras  
en la utilización de soluciones acuosas ácidas de cloritos.

Los cloritos, especialmente los cloritos de los meta-  
les alcalinos y alcalinotérreos se utilizan ampliamente con ven-  
5 taja en diversos procedimientos técnicos, por ejemplo, en la  
preparación de pastas y en el blanqueo en la industria del pa-  
pel, en el blanqueo de otros materiales diversos incluidos tex-  
tiles y similares y en diversos procesos de oxidación. En mu-  
chos casos se encontró como especialmente ventajoso emplear los  
10 cloritos en soluciones acuosas ácidas. Sin embargo esta utili-  
- 1 -



zación estaba acompañada hasta ahora frecuentemente, con determinadas desventajas.

Es conocido que los cloritos en soluciones acuosas ácidas se descomponen en mayor o menor medida en dióxido de cloro. Se establecieron importantes consideraciones teóricas con relación a la correspondiente actividad del dióxido de cloro o de los iones clorito en tal proceso. Son ya conocidas sin embargo totalmente las dificultades que se desprenden de la producción de dióxido de cloro en este proceso.

Frecuentemente se ejecutan procedimientos técnicos en los que se emplean soluciones acuosas ácidas de clorito en tanques metálicos o en grandes recipientes metálicos. El dióxido de cloro es muy corrosivo, e incluso donde se emplean recipientes que están fabricados de determinadas clases de acero inoxidable, el desarrollo en exceso de dióxido de cloro produce corrosión en las superficies metálicas, especialmente en las partes que están expuestas a la fase vapor en la proximidad de la superficie de la solución. Por esta causa el desarrollo de dióxido de cloro es frecuentemente desagradable en lo que se refiere a la corrosión. Además la separación de gas de dióxido de cloro desde la solución representa una pérdida en producto de blanqueo o de oxidación y puede causar, caso de que tenga lugar en exceso, también condiciones atmosféricas desagradables en la proximidad del lugar de trabajo.

También las concentraciones en exceso de dióxido de cloro producen una decoloración de las fibras animales, tales como lana y seda, que tienden normalmente a una coloración rojiza o amarillenta. Además las concentraciones de dióxido de cloro en exceso pueden causar una inestabilidad de color de la esponja al blanquear esponjas con utilización de solucio-

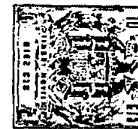


nes ácidas de clorito. Por otra parte la separación de canti-  
dades considerables de dióxido de cloro en la atmósfera en  
locales de lavado generalmente sobrecargados e insuficiente-  
mente aireados, en los que se utiliza cloritos en la etapa de  
5 lavado de los procesos de lavandería, para combinar la limpie-  
za y el blanqueo es especialmente desagradable tanto desde  
el punto de vista del personal como con relación a la posi-  
ble corrosión de la instalación metálica.

Según el procedimiento de acuerdo con el invento se  
10 puede disminuir el desarrollo o formación de dióxido de cloro  
de manera que se pueden evitar las dificultades aparecidas has-  
ta ahora en la utilización de cloritos en soluciones acuosas  
ácidas. Se encontró que se puede disminuir considerablemente  
la formación de dióxido de cloro en tales soluciones o inclu-  
15 so impedirla en lo esencial, sin influir perjudicialmente so-  
bre la actividad de la solución, y ello por la presencia de  
agua oxigenada.

Se encontró que, con adición de agua oxigenada como  
tal, o de compuestos que son capaces de desprender en el am-  
20 biente de la solución agua oxigenada, por ejemplo perborato  
sódico, percarbonato sódico y similares, se puede disminuir  
parcial o totalmente el desarrollo de dióxido de cloro bajo  
condiciones moderadamente ácidas, y que bajo estas condicio-  
nes el agua oxigenada o no reacciona con el ión clorito, o,  
25 caso de que ésto suceda, reacciona de forma tan limitada que  
no tiene lugar ningún perjuicio para el clorito como medio  
blanqueante u oxidante.

El procedimiento según el invento proporciona la  
posibilidad por la cual la concentración en dióxido de cloro  
30 en la solución puede ser controlada en medida apreciable, y



de que la velocidad con que se produce el  $\text{ClO}_2$  puede ser regulada de manera que se impide la separación de cantidades importantes en  $\text{ClO}_2$  de la solución.

5 La reacción química exacta, por la cual es disminuída la formación de dióxido de cloro, no se puede dar con seguridad.

Es conocido, que el agua oxigenada alcalina reacciona con dióxido de cloro y reduce la valencia del cloro del último a la del ión clorito. Era también conocido que bajo 10 condiciones ácidas extremas, es decir por debajo de un pH 1, el dióxido de cloro y el agua oxigenada no reaccionan entre sí a temperaturas normales. En lo que está informada la solicitante, no era conocido que se puede disminuir el desarrollo de  $\text{ClO}_2$  en una solución acuosa ácida, sin apreciable perjuicio de la actividad blanqueadora u oxidante de la solución, por la presencia de agua oxigenada. 15

El grado hasta el que puede ser disminuido el desarrollo de dióxido de cloro por medio del procedimiento según el invento, varia con las correspondientes condiciones de 20 trabajo, incluídas la temperatura y la concentración de iones hidrógeno, de clorito y de agua oxigenada en la solución. Con temperatura constante, por ejemplo de  $80^\circ\text{C}$ , el grado de la disminución del desarrollo baja con una elevación de la concentración en iones hidrógeno, es decir un descenso del valor del pH de la solución. Sin embargo sobre un ancho campo observado de variaciones de temperatura y de concentración se encontró que la presencia del agua oxigenada no perjudica apreciablemente la acción blanqueadora y/u oxidante del ión clorito. 25

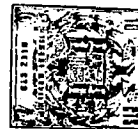
30 Una explicación posible de los resultados obtenidos



consiste en que el potencial de oxidación del agua oxigenada es suficientemente menor que el del dióxido de cloro, para permitir entre ellos una reacción apreciable, en contraposición con lo cual la diferencia entre el potencial de oxidación del agua oxigenada y el del ión clorito no basta para permitirles reaccionar en medida digna de mención. Según esta teoría la concentración del dióxido de cloro presente en la solución en cada momento dado dependería del equilibrio que se establece entre la velocidad con la que el dióxido de cloro es reducido por el agua oxigenada y la velocidad con la que el ión clorito es transformado en dióxido de cloro. Aunque esta teoría no está científicamente establecida, se ha encontrado que es utilizable para la interpretación de los resultados experimentales.

Como ya se ha establecido, el grado de la disminución del desarrollo de dióxido de cloro varía apreciablemente con las condiciones de trabajo empleadas en cada caso. El efecto de estas variables se desprende de las explicaciones especiales que siguen de la utilización del procedimiento según el invento bajo las condiciones de trabajo referidas. Para la comparación se muestran también las cantidades de  $\text{ClO}_2$  desarrolladas bajo las mismas condiciones, cuando se omite el  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

En cada uno de los 8 ejemplos siguientes se empleó la misma cantidad ( $500 \text{ cm}^3$ ) de solución acuosa ácida de clorito sódico y se midió el efecto de la disminución de desarrollo del agua oxigenada bajo las diversas condiciones y como número de miligramos de dióxido de cloro se expresaron los que se produjeron en un período de tiempo de 30 minutos. Se midió la cantidad desarrollada de  $\text{ClO}_2$ , arrastrando el  $\text{ClO}_2$



fuera de la solución con aire hasta una torre de absorción, que contenía una solución de yoduro potásico, después de lo cual se tituló la solución que salía de la torre con una solución normalizada de tiosulfato.

5

Ejemplo 1: El efecto de la variación de la concentración en iones hidrógeno sobre el proceso de inhibición del agua oxigenada se explica por una serie de ensayos, en la que se probaron soluciones ácidas de clorito de la misma concentración en clorito sódico, algunas de las cuales no contenían agua oxigenada y, otras, cantidades iguales de agua oxigenada, en valores de pH entre 2 y 7. En cada uno de estos ensayos se mantuvo una temperatura de 80°C, y la concentración de partida de clorito sódico fué en cada caso de 2 g. de  $\text{Cl}_2$  disponible por litro. La concentración inicial en agua oxigenada en las soluciones, a las que fué añadida, era en cada caso equivalente a 2 g. de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , de 100 volúmenes por %, por litro. La cantidad de  $\text{ClO}_2$  (en mg), desarrollada en cada uno de los ensayos que se originó en 30 minutos, aparece en la tabla siguiente:

10

15

20

Valor del pH de la solución	$\text{ClO}_2$ desarrollado en 30 minutos miligramos	
	clorito	clorito-peróxido
2	232	175
3	85	51,5
4	38,1	11,6
5	14,6	0,3
6	4,1	0,1
7	1,2	0,0

25

30

De los resultados de estos ensayos se desprende, que la producción de  $\text{ClO}_2$  en las soluciones ácidas, cuyo valor de pH varió entre 2 y 7, fué disminuida apreciablemente; que con valores de pH de 5 y mayores se formaron solamente muy peque-



ñas cantidades de  $\text{ClO}_2$  y que con un valor de pH de 7 no se formó ninguna cantidad mensurable de  $\text{ClO}_2$ .

Incluso en soluciones fuertemente ácidas se comprobó que la presencia de agua oxigenada disminuye apreciablemente el desarrollo de  $\text{ClO}_2$ . La acción depresora del agua oxigenada en soluciones con un valor de pH de 1 se explica en los siguientes ejemplos.

Ejemplo 2: En dos soluciones acuosas ácidas de clorito sódico la concentración inicial en clorito era equivalente a 2 g. de cloro disponible por litro. A una de estas soluciones se añadió el equivalente de 2 g. de agua oxigenada, de 100 volúmenes por %, por litro. En cada solución se estableció la acidez en un pH 1 y se mantuvo durante 30 minutos una temperatura de 40°C. Durante este tiempo se desarrollaron en la solución, a la que no se añadió agua oxigenada, 205 mg. de dióxido de cloro, mientras que en la solución en la que había agua oxigenada, se desarrollaron en el mismo tiempo solamente 117 mg. de dióxido de cloro. Los resultados de este ensayo muestran que, incluso con valores de pH alrededor de 1, la presencia de agua oxigenada tiene un considerable efecto depresor del desarrollo del dióxido de cloro y ello incluso a temperaturas relativamente bajas.

Ejemplo 3: El efecto de la variación de temperatura sobre la acción depresora del agua oxigenada con relación al desarrollo de  $\text{ClO}_2$  se muestra en una serie de ensayos con soluciones acuosas ácidas de clorito sódico, cuyo valor de pH era de 4 y cuya concentración inicial en clorito sódico se correspondía con el equivalente de 2 g. de cloro disponible



por litro. A la mitad de estas soluciones se añadió agua oxigenada en cantidades que se correspondían con el equivalente de 2 g. de agua oxigenada, de 100 volúmenes por %, por litro. En las otras soluciones no había agua oxigenada. La cantidad desarrollada de dióxido de cloro, bajo diversas condiciones de temperatura en 30 minutos, expresada en miligramos aparece en la siguiente tabla:

Temperatura de la solución °C	ClO <sub>2</sub> desarrollado en 30 minutos Miligramos	
	Clorito	Clorito-peróxido
40	1,4	0
60	7,2	0,5
80	38,1	11,6
100	137,0	26,2

Ejemplo 4: El efecto de la concentración inicial en clorito sobre la acción depresora del agua oxigenada sobre el desarrollo de ClO<sub>2</sub> se desprende de una serie análoga de ensayos, en los que la acidez de las soluciones respectivas era en cada caso de un pH 4 y se mantuvo la temperatura a 80°C. Igualmente en cada ensayo la proporción inicial de cloro disponible como clorito sódico a agua oxigenada de 100 volúmenes por % fué de 1:1.

La cantidad de mg. de dióxido de cloro desarrollados en las correspondientes soluciones en 30 minutos aparecen en la siguiente tabla:

30 37,0



	Concentración inicial del clorito sódico (Gramos de cloro disponible por litro)	ClO <sub>2</sub> desarrollado en 30 minutos Miligramos	
		Clorito	Clorito-peróxido
5	1	23,9	5,4
	2	38,1	11,6
	4	159,6	36,2
	8	206,5	75,4

Ejemplo 5: La influencia de la proporción de clorito a agua oxigenada en la solución sobre la acción depresora del agua oxigenada se muestra con referencia a una serie de ensayos, en los cuales en cada caso la acidez de las soluciones fué de un pH 4, la concentración inicial en clorito sódico correspondía al equivalente de 2 g. de cloro disponible por litro y se mantuvo una temperatura de 80°C. La cantidad de dióxido de cloro que se desarrolló en cada ensayo en un espacio de 30 minutos en soluciones, cuya concentración inicial en agua oxigenada variaba desde 0 a 8 partes de agua oxigenada por dos partes de clorito aparece en la siguiente tabla:

20

Gramos de cloro, disponible como ClO <sub>2</sub> Na, por litro/ Gramos de agua oxigenada, de 100 volúmenes por %, por litro	Cantidad de ClO <sub>2</sub> desarrollada en 30 minutos Miligramos
2/0	38,1
2,1	14,9
25 2/2	11,6
2,4	5,3
2/8	4,7



Ejemplo 6: La influencia de las variaciones de la proporción de clorito a agua oxigenada, bajo diversas condiciones de temperatura y con concentraciones iniciales en clorito sódico superiores a las del ejemplo 5, se muestra en una serie de ensayos en los cuales en cada caso la concentración inicial en clorito sódico correspondía al equivalente de 4 g. de cloro disponible por litro, se mantuvo una temperatura de 60°C y el valor de pH de la solución era en cada caso de 4. La cantidad de dióxido de cloro desarrollada en 30 minutos, expresada en miligramos, aparece en la siguiente tabla:

	Gramos por litro de cloro disponible como $\text{ClO}_2\text{Na}$ Gramos por litro de agua oxigenada de 100 volúmenes por %	Cantidad de $\text{ClO}_2$ desarrollada en 30 minutos Miligramos U
15	4/0	15,8
	4/2	10,9
	4/4	5,9
	4/8	4,5
	4/16	3,7

Como ya se ha dicho, se puede llevar a cabo la depresión del desarrollo de  $\text{ClO}_2$  según el procedimiento de acuerdo con el invento, bien si se emplea agua oxigenada como tal o un compuesto de una solución, por ejemplo perborato sódico, percarbonato sódico o similar, que es capaz de desprender, en el ambiente de la solución, agua oxigenada. El grado de actividad de la utilización de perborato sódico o de percarbonato sódico se muestra con referencia a los siguientes ejemplos:

Ejemplo 7: En una solución que contiene 4 g. de clo

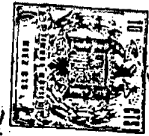


ro disponible en forma de clorito sódico se desarrollaron  
103,4 mg. de dióxido de cloro en un espacio de tiempo de 30  
minutos con un valor de pH de 4 y una temperatura de 80°C.  
En una solución igual, a la que se añadieron 2 g. de agua  
5 oxigenada, de 100 volúmenes por %, por litro, el desarrollo  
de dióxido de cloro fué, bajo las mismas condiciones, de 26,9  
mg. Si en lugar del agua oxigenada se añaden 2,48 g. de perbo-  
rato sódico ( $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ ), correspondientes al equivalen-  
te de 2 g. de agua oxigenada, de 100 volúmenes por %, por li-  
10 tro, se desarrollaron durante los 30 minutos solamente 19,5  
mg. de dióxido de cloro.

Ejemplo 8: A una solución que contiene 4 g. de clo-  
ro disponible en forma de clorito sódico por litro se añadie-  
15 ron 1,735 g. de percarbonato sódico ( $2 \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ ) por li-  
tro, correspondientes al equivalente de 2 g. de agua oxigena-  
da, de 100 volúmenes por %, por litro. Bajo las mismas condi-  
ciones que en el ejemplo 7 se desarrollaron en 30 minutos so-  
lamente 16,6 mg. de dióxido de cloro.

20 Además, las ventajas aquí descritas del procedimien-  
to según el invento se pueden lograr sin disminución del grado  
de actividad del proceso de trabajo. El grado del blanqueado  
o de oxidación que se puede lograr con la utilización de una  
determinada cantidad de clorito según el procedimiento de  
25 acuerdo con el invento, es normalmente el mismo que se obtie-  
ne con la utilización del procedimiento usual. Esto se obser-  
va en los ejemplos siguientes.

Ejemplo 9: 250 cm<sup>3</sup> de una solución que contenía,  
30 por litro, 2 g. de cloro disponible en forma de clorito só-



dico y ningún medio depresor, blanquearon 25 g. de muselina gris de algodón hasta una claridad de 78 en un espacio de una hora, siendo la temperatura de 82°C, la concentración en iones hidrógeno pH 3 y la proporción de solución a material de 10:1. Bajo las mismas condiciones, el mismo material fué blanqueado hasta una claridad de 78 con una solución que contenía por litro 2 g. de cloro disponible en forma de clorito sódico y 3,52 g. de agua oxigenada de 100 volúmenes por %. En cada caso la solución contenía además 1 g. por litro de una sal sódica de un sulfato de alcohol graso como medio de limpieza.

Ejemplo 10: Una muestra de 20 g, de pasta de celulosa secada al aire con una consistencia de 5%, una claridad de 65 y un valor de pH de 4 fué tratada durante dos horas a una temperatura de 80°C con 2% de cloro disponible en forma de clorito sódico, referido a la pasta secada al aire. Durante este tiempo se desarrollaron 3,96 g. de dióxido de cloro. La claridad al final fué de 82. Una muestra igual de masa fué tratada bajo las mismas condiciones, excepto que se añadió 1% de agua oxigenada de 100 volúmenes por %, La pasta fué blanqueada hasta la misma claridad, con desarrollo solamente de 0,61 mg. de dióxido de cloro. El invento es generalmente utilizable en procesos en los que se emplean, por el lado ácido, soluciones acuosas de las sales de ácidos de cloro, por ejemplo los cloritos de los metales alcalinos y alcalino térreos. Tal como se ve en los anteriores ejemplos, puede ser empleado dentro de un ancho campo de condiciones de trabajo, para corresponderse a las exigencias de la correspondiente forma de trabajo, en la que es empleado. Con especial venta-



ja se empleó el invento en la utilización de soluciones ácidas  
acuosas de clorito sódico con un valor de pH por encima de 1.  
El procedimiento según el invento puede ser empleado con ven-  
taja por ejemplo al blanquear o solubilizar almidones, al tra-  
5 tar materiales celulósicos, tales como algodón, lino, pasta  
de papel, seda sintética, acetato de celulosa y otros ésteres  
y éteres de celulosa incluídos tipos mixtos, por ejemplo ace-  
tato-butirato de celulosa, al blanquear la paja para la fabri-  
cación de sombreros, en el tratamiento de aceites, grasas y  
10 ceras, así como de fibras similares a proteínas sintéticas,  
incluídos materiales tales como poliamidas y similares.

Las ventajas del procedimiento según el invento en  
la utilización en el blanqueo y solubilización de almidones  
se observan en el siguiente ejemplo.

15

Ejemplo 11: Se preparó una suspensión al 6,5% de al-  
midón de maíz en agua y se estableció el valor de pH de la  
suspensión en 3,5, por medio de una solución tampón. Se ca-  
lentó la suspensión seguidamente durante un período de 30 mi-  
20 nutos a una temperatura de 70°C, se enfrió a 50°C y se divi-  
dió el conjunto seguidamente en 4 partes. A las partes separa-  
das se añadieron los reactivos seguidamente citados y cada  
parte se mantuvo durante  $2\frac{1}{2}$  horas a una temperatura de 50°C.

A la primera parte que se empleó como control no se  
25 añadió ningún reactivo. La segunda parte fué hecha reaccionar  
con una cantidad de clorito sódico correspondiente a un equi-  
valente de 1% de cloro disponible, referido al peso del almi-  
dón. A la tercera parte se añadió el equivalente de 0,5% de  
agua oxigenada, de 100 volúmenes por %, referido al peso del  
30 almidón. La cuarta parte fué hecha reaccionar tanto con clóri-



to sódico como con agua oxigenada, cuyas cantidades eran equi-  
valentes a las añadidas a la segunda y a la tercera parte.

Inmediatamente después del período de reacción de  
2½ horas y del enfriamiento a 30°C se midieron las viscosida-  
des de la correspondiente muestra. Después de dejar reposar  
5 durante la noche a la temperatura ambiente las muestras; se  
midieron nuevamente sus viscosidades. En cada caso las visco-  
sidades de las porciones de almidón tratadas con los reacti-  
vos eran considerablemente menores que la viscosidad de la  
10 porción de control. Sin embargo la viscosidad del almidón que  
había sido tratado con la solución acuosa ácida de clorito en  
presencia de agua oxigenada según el procedimiento de acuerdo  
con el invento, había sido disminuída en medida considerable-  
mente mayor que la viscosidad del almidón que había sido tra-  
15 tado solamente con la solución ácida acuosa, o solamente con  
el agua oxigenada.

Las muestras tratadas solamente con clorito y con  
la mezcla de clorito y agua oxigenada mostraron un importante  
grado de blanqueo. sin embargo la muestra tratada solamente  
20 con agua oxigenada mostró solo, de manera general, un peque-  
ño efecto de blanqueo.

No existía ninguna señal apreciable de la presencia  
de dióxido de cloro, en la muestra que había sido tratada con  
la mezcla de clorito-agua oxigenada. Sin embargo la porción  
25 de almidón que había sido tratada solamente con la solución  
ácida de clorito contenía, después de finalizado el período  
de reacción, dióxido de cloro en una medida tal que comunicó  
a la masa de almidón un color amarillo. Para lograr un color  
blanco claro del almidón era preciso primeramente separar de  
30 la masa el dióxido de cloro por tratamiento con hidrosulfito.



Este tratamiento con hidrosulfito tuvo lugar subsiguientemente a las mediciones de viscosidad.

El agua oxigenada puede ser añadida como una solución acuosa de la llamada agua oxigenada de 100 volúmenes por %, como solución al 3% o en cualquier otra concentración apropiada. Las persales, caso de que sean empleadas, pueden ser añadidas en forma sólida o en solución.

10

- N O T A -

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Introducción, por DIEZ años, son los siguientes:

1.- Un procedimiento para el blanqueo especialmente de sustancias orgánicas, en soluciones acuosas ácidas de cloritos, especialmente cloritos alcalinos y alcalino térreos, preferiblemente las que tienen un valor de pH por encima de 1, caracterizado porque se impide el desarrollo de dióxido de cloro en la solución por la adición de agua oxigenada o de materiales que se descomponen en la solución con formación de agua oxigenada, tales como perborato sódico o percarbonato sódico.

2.- Un procedimiento para el blanqueo, especialmente de sustancias orgánicas, en soluciones acuosas ácidas de cloritos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

305710



La presente Memoria consta de dieciseis hojas; es-  
critas a máquina por una sola cara.

Madrid,

*Orta*

PPR.

*Orta*