



12 JUL 1972

403436
P.-50.978

403436

Spain
Monsanto Case
03-21-3133A SP

Int. Cl.: C11 D11 D06L

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de MONSANTO COMPANY

entidad norteamericana

con domicilio en 800 North Lindberg Boulevard,
St. Louis, Missouri,
Estados Unidos de América

por: "UN METODO PARA REDUCIR LA DESCOMPOSICION DE SOLU-
CIONES DE PEROXIDO" (Clase Internacional C07c)

403436



La presente invención se refiere a nuevos agentes estabilizadores y a un procedimiento mejorado para estabilizar soluciones de peróxidos que se utilizan para blanquear materiales textiles. Específicamente, esta invención está relacionada con soluciones blanqueadoras de peróxido que son soluciones alcalinas acuosas que contienen un compuesto de peróxido, un silicato de metal alcalino y una combinación sinérgica novedosa que funciona como un agente "estabilizador" para la reducción de la descomposición del compuesto de peróxido y para evitar la deposición del silicato.

La preparación de materiales textiles para su blanqueo, teñido y acabado generalmente involucra una serie de pasos bien conocidos. El material primeramente se quema para quemar el exceso de fibras, se des-
apresta para eliminar cualquier recubrimiento artificial puesto sobre el material para su procesado, se enjuaga y a continuación se friega. Después del fregado, el material nuevamente se enjuaga y entonces, en sucesión, se blanquea, se friega, se enjuaga, se merceriza, se enjuaga, se tiñe o imprime y se acaba.

En general, el blanqueo es el quinto paso principal en el procedimiento de acabado textil anteriormente descrito. El propósito general del paso de blanqueado es oxidar cualquier materia extraña sobre el ma-

403436



terial textil a fin de proveer un material substancialmente absorbente y "blanco" que sea fácilmente receptor al teñido.

El procedimiento de blanqueo (oxidante) es conveniente a fin de intentar eliminar las impurezas o la materia extraña y de tal modo preparar definitivamente un producto que tiene un color de "blancura" adecuado para su teñido subsecuente y efectuar una uniformidad de color sobre el mismo. Generalmente, los procedimientos comerciales de blanqueo (incluyendo el hervido) involucran poner en contacto el material textil con una solución acuosa alcalina (baño) que contiene un compuesto de peróxido tal como peróxido de hidrógeno y un silicato de metal alcalino tal como silicato de sodio.

El uso de un agente estabilizador para disminuir a un mínimo la descomposición del compuesto de peróxido está bien establecido en la tecnología del blanqueo con peróxidos debido a que, entre otras cosas, el oxígeno liberado por la descomposición del compuesto de peróxido, en general no tiene ninguna acción blanqueadora, en contra de la autodescomposición normal del compuesto de peróxido que sí funciona como un agente blanqueador. De hecho, la descomposición del compuesto de peróxido puede ser dañina. Por ejemplo, los materiales celulósicos en soluciones de peróxido (blanqueadoras)

403436



fuertemente alcalinas, son atacados por el oxígeno proveniente de la descomposición, con el resultado de que los materiales pierden resistencia. En general, los agentes estabilizadores son de naturalezas varias y diversas y la habilidad de un material para ser un agente estabilizador efectivo es aparentemente impredecible. Por ejemplo, aún cuando algunos agentes secuestrantes tales como el pirofosfato de sodio pueden considerarse como agentes estabilizadores, la mayoría de los agentes secuestrantes no se consideran agentes estabilizadores efectivos, aún cuando algunos materiales no secuestrantes tales como el estanato de sodio y el silicato de sodio han sido conocidos como agentes estabilizadores efectivos. Por lo tanto, debido a su naturaleza impredecible y diversa, los agentes estabilizadores para las soluciones de peróxidos varían en su habilidad con los cambios en las condiciones prevalecientes tales como el pH, las condiciones de temperatura y otras semejantes de las soluciones de peróxidos. Para las condiciones de los actuales blanqueadores, el agente estabilizador debe preferiblemente ser efectivo en soluciones alcalinas y bajo condiciones de temperatura relativamente elevadas que frecuentemente se encuentran en la práctica, así como también debe ser compatible con otros aditivos que usualmente se encuentran presentes en las soluciones blanqueadoras a base de pe-

403436



róxidos tales como los blanqueadores ópticos, es decir, abrillantadores o tintes blancos fluorescentes, agentes humectantes y otros semejantes.

5 Por lo tanto, un objeto de esta invención es proveer un método mejorado para estabilizar soluciones acuosas de peróxidos.

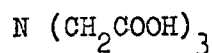
Otro objeto de esta invención es proveer un agente estabilizador que afecta la sinergia en la reducción de la descomposición del compuesto de peróxido y también evita la deposición de silicato insoluble en agua.

10 Otro objeto de esta invención es proveer un método mejorado para blanquear materiales celulósicos utilizando soluciones acuosas de peróxido que tienen disueltos en la misma nuevos agentes estabilizadores.

15 Otros objetos se harán aparentes a la vista de la descripción detallada subsecuente y de las cláusulas anexas.

Se ha encontrado inesperadamente que los objetos anteriores pueden lograrse incluyendo un agente estabilizador sinérgico que es una combinación de:

(1) Acido nitrilotriacético (NTA)

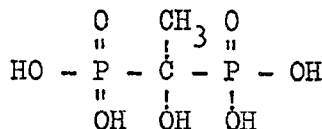


y sus sales solubles en agua;

403436



(2) Acido 1-hidroxietiliden-1,1-difosfónico (HEDP)



y sus sales solubles en agua; y

5 (3) Una sal de calcio o magnesio soluble en agua, en la solución acuosa de peróxido.

Debe entenderse que conjuntamente con los ácidos NTA y HEDP, también se incluyen las sales solubles en agua dentro del alcance de la presente invención. 10 Las sales preferidas son las sales sódicas. Pueden utilizarse otras sales de metales alcalinos, tales como de potasio, litio y semejantes, así como también mezclas de las sales de metales alcalinos. Además, también puede utilizarse para practicar la invención cualquier sal soluble 15 en agua, tales como la sal de amonio, que exhiban las características de la sal de metal alcalino.

Las sales de magnesio y calcio incluyen, sin limitación, acetato de magnesio, benzoato de magnesio, bromato de magnesio, bromuro de magnesio, clorato 20 de magnesio, cromato de magnesio, citrato de magnesio, fluosilicato de magnesio, formiato de magnesio, lactato de magnesio, nitrato de magnesio, nitrito de magnesio, hipofosfato de magnesio, selenato de magnesio, sulfato

403436



de magnesio, sulfito de magnesio, tiosulfato de magnesio, butirato de calcio, clorato de calcio, cloruro de calcio, hipoclorito de calcio, cromato de calcio, formiato de calcio, gluconato de calcio, lactato de calcio, maleato
5 de calcio, nitrato de calcio, nitrito de calcio, propionato de calcio, l-quinato de calcio, sulfuro de calcio, ditionato de calcio, tiosulfato de calcio, valerato de calcio y mezclas de estas sales. La lista anterior no es de ninguna manera limitativa y las sales de magnesio o
10 calcio pueden ser cualesquiera que sean solubles en agua y que provean iones de magnesio o calcio en un sistema acuoso. Debe notarse que estas sales incluyen tanto sales inorgánicas como orgánicas.

Debe entenderse que la sal de magnesio o
15 calcio puede suministrarse a la solución acuosa de peróxido en la forma de las sales de magnesio o calcio de NTA y/o HEDP. En otras palabras, el agente estabilizador novedoso puede estar en la forma de (1) una combinación de tres componentes de NTA, HEDP y una sal de magnesio
20 o calcio (tal como sulfato de magnesio), o (2) una combinación de dos componentes de las sales de magnesio o calcio de NTA y HEDP.

Es conveniente que las relaciones molares de NTA: sal de Ca o Mg: HEDP esté en la escala de aproximadamente 1:1:1 a aproximadamente 5:3:1, preferiblemente
25

403436



de aproximadamente 2:1:1 a aproximadamente 2:2:1.

Debe entenderse que el término material "textil" tal como aquí se utiliza, incluye cualquier material de base fibrosa natural y/o sintética, tal como algodón, nylon, rayón de viscosa, poliéster, v. gr.,
5 dacrón, henquén, lino yute y sus mezclas tales como, por ejemplo, algodón-dacrón, algodón-dacrón-rayón de viscosa, algodón-nylon-rayón de viscosa, algodón-dacrón-nylon, algodón-nylon y algodón-poliéster (todas en diver-
10 sas relaciones en peso).

Si se desea utilizar un agente tensioactivo en la solución (blanqueadora) de peróxido, el agente tensioactivo específico orgánico sintético puede ser cualquiera de una amplia variedad de agentes tensioacti-
15 vos. La cantidad de agente tensioactivo variará, dependiendo de varias condiciones del procedimiento y cualquier cantidad puede utilizarse, siempre que no se introduzca ningún efecto adverso de importancia en la operación de blanqueo.

20 Las soluciones de peróxido que son capaces de estabilizarse además del peróxido de hidrógeno y sus compuestos de adición, tales como el peróxido de sodio y el superóxido de potasio, incluyen percompuestos de urea, perboratos, persulfatos y los perácidos tales
25 como ácido persulfúrico, ácido peracético, ácido peroxi-

2 JUN 1957

403436

monofosfórico y sus compuestos de sales solubles en agua tales como las sales de sodio, potasio, amonio y amina orgánica.

Entre otras cosas, dependiendo del compuesto de peróxido particular utilizado, el pH de la solución acuosa de peróxido usualmente se ajusta con cualquier material cáustico a fin de lograr un pH mayor que 7, v. gr., materiales básicos inorgánicos de metales alcalinos, tales como hidróxido de sodio, carbonato de sodio, silicato de sodio, fosfatos disódico y trisódico y otros semejantes, incluyendo mezclas de éstos así como también las formas potásicas de los materiales anteriores, a un pH de entre aproximadamente 7,5 y aproximadamente 12,5. Usualmente si el pH es mayor que aproximadamente 12,5, ocurre un blanqueo rápido y los compuestos de peróxido rápidamente se descomponen de modo que es difícil controlar una rapidez apropiada de blanqueo sin daños indebidos a las fibras. A valores de pH menores que aproximadamente 7,0, la velocidad de blanqueo en la mayoría de los casos es lenta al grado de ser antieconómica para el blanqueo. En general, las cantidades de cáustico utilizadas son de aproximadamente 1% a aproximadamente 4% en peso con base en el peso total de la solución (de peróxido) acuosa alcalina.

La concentración de las soluciones de peró-

403436



xido puede variar dependiendo, entre otras cosas, del tipo de compuesto de peróxido, del pH, de la temperatura, el tipo de blanqueo deseado y otros factores semejantes. Sin embargo, pueden utilizarse concentraciones normales, es decir, de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 5%, prefiriéndose las concentraciones de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 3%. Debe entenderse que la concentración no es una limitación en la presente invención y que puede utilizarse cualquier concentración, siempre que el resultado final deseado sea logrado.

Los agentes estabilizadores de la presente invención pueden disolverse en la solución de peróxido que está lista para su uso o pueden incorporarse en una solución de peróxido concentrada, tal como una solución al 35% de peróxido de hidrógeno, que es usualmente diluída de manera adicional para formar la solución de peróxido para el blanqueo. Además, el agente estabilizador puede incorporarse en composiciones secas de blanqueo, tales como composiciones de perborato, mezclándolo con las mismas, y la composición resultante puede disolverse en el sistema acuoso inmediatamente antes de su aplicación final. En cualquier caso, el agente estabilizador se pretende que sea utilizado con la solución de peróxido en el momento de su uso para el propósito de

403436



blanquear.

La concentración del agente estabilizador de la presente invención en la solución de peróxido puede variar dependiendo, entre otras cosas, de la concentración de la solución de peróxido, del tipo del compuesto de peróxido utilizado, del pH, de la temperatura y de otros factores semejantes, y usualmente, para las concentraciones normales de soluciones de peróxido y con los métodos convencionales de blanqueo, el agente estabilizador se encuentra preferiblemente presente en concentraciones de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 5%, prefiriéndose especialmente las concentraciones de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 1%.

Los métodos para blanquear que utilizan las soluciones de peróxido que contienen los agentes estabilizadores de la presente invención varían ampliamente, por ejemplo, desde utilizar las soluciones de peróxido a temperaturas normales, es decir, de aproximadamente 20°C a aproximadamente 35°C, y poner en contacto el material textil por inmersión durante períodos de varias horas, es decir, de aproximadamente 12 a aproximadamente 36 horas, hasta utilizar las soluciones de peróxido a temperaturas de aproximadamente 70°C a aproximadamente 100°C durante períodos de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 6 a 8 horas, así como también métodos

403436

2 JUN 1972



5 contínuos de blanqueo que involucran la utilización de las soluciones de peróxido a temperaturas normales, es decir, aproximadamente 25°C, y puesta en contacto del material textil, por saturación, eliminando el exceso de humedad y exponiendo el material textil a vapor saturado a temperaturas de aproximadamente 100°C a aproximadamente 135°C durante períodos de unos cuantos segundos (aproximadamente 20) a aproximadamente una hora y aún más en algunos casos.

10 La temperatura de la solución blanqueadora (de peróxido) es deseable en la escala de aproximadamente 22°C al punto de ebullición de la solución blanqueadora, pero se prefieren temperaturas de aproximadamente 60 a 99°C. Debe entenderse que pueden utilizarse
15 mayores temperaturas, tales como de 121°C a 149°C (con la ayuda de presión superior a la atmosférica) cuando así se desee.

20 La práctica de la invención y las ventajas suministradas por la misma están ulteriormente ilustradas en los siguientes ejemplos, los cuales no se pretende que sean limitativos.

EJEMPLO I.

A fin de ilustrar la habilidad estabili-

403436



zadora de los agentes estabilizadores de la presente invención, se realiza la siguiente prueba con los resultados indicados.

Se preparan las soluciones blanqueadoras mostradas en el Cuadro I mezclando conjuntamente 90 ml. de agua desionizada, 22 g de peróxido de hidrógeno (solución acuosa al 35%), 11 g de silicato de sodio, 5 g de hidróxido de sodio (solución acuosa al 50%) y la cantidad indicada del agente estabilizador. Se agrega sulfato ferroso a la solución resultante, en una cantidad adecuada para proveer dos partes por millón (ppm) de Fe^{++} en la misma.

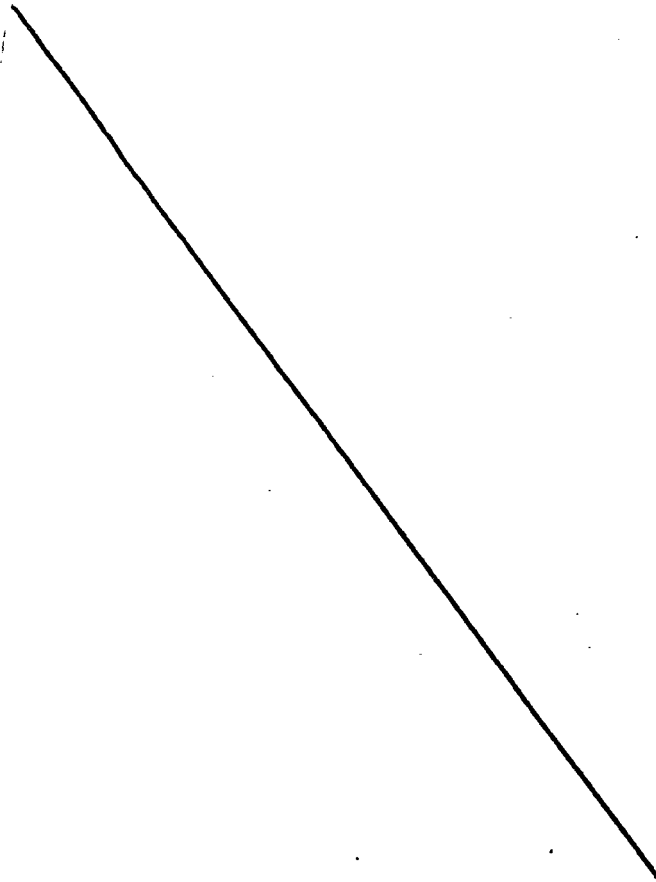
Cada solución blanqueadora individual está contenida en un vaso de vidrio Pyrez adecuado, el cual a su vez está en un baño provisto de termostato, de la máquina teñidora de laboratorio Ahiba. Cada solución de blanqueo se calienta a $99^{\circ}C$ y se mantiene a esa temperatura durante un período de 120 minutos. A los intervalos así indicados en el Cuadro I, se extraen por medio de una pipeta alícuota de 10 ml de solución, se enfrían en 100 ml de agua, se acidifican con 1 ml de ácido sulfúrico concentrado y el H_2O_2 residual se titula con permanganato de potasio 0,1 normal. El oxígeno disponible en % (que permanece en la solución blanqueadora en ese momento particular) se calcula como sigue:

403436



$$\begin{aligned} & \%O_2 \text{ disponible} = \\ & \frac{(\text{ml } KMnO_4) (\text{Normalidad de } KMnO_4) (0,008) 100}{\text{Peso de } H_2O_2 \text{ original en solución.}} \end{aligned}$$

Los resultados de esta prueba se muestran en el Cuadro I.





407436

407436

CUADRO I

Efecto de agentes estabilizadores sobre la estabilidad del blanqueador de peróxido en agua desionizada en presencia de 2 ppm de Fe ++, 22 g/l de H₂O₂, 35% ; 11 g/l de silicato de sodio (1), 5 g/l de NaOH, 50% (1); pH de 11,3 a 9950.

Agente Estabilizador	Sin Agente estabilizador	HEDF (2) 2 g/l	ATMP (3) 2 g/l	HEPDA (4) 2 g/l	NTA (5) 2 g/l	Presente invención (6) 2 g/l
5 minutos	84	85	97	80	83	98
15 minutos	7	52	92	4	35	94
30 minutos	0	1	4	0	0	84
60 minutos	0	0	0	0	0	75
120 minutos	0	0	0	0	0	65

% de oxígeno disponible que permanece en las soluciones blanqueadoras después de:

70-436

CUADRO I

Efecto de agentes estabilizadores sobre la estabilidad del blanqueador de peróxido en agua desionizada en presencia de 2 ppm de Fe ++, 22 g/l de H₂O₂, 35%; 11 g/l de silicato de sodio (1), 5 g/l de NaOH, 50% (1); pH de 11,3 a 99°C.

Agente Estabilizador	Sin Agente estabilizador	HEDP ⁽²⁾ 2 g/l	ATMP ⁽³⁾ 2 g/l	HEDTA ⁽⁴⁾ 2 g/l	Nº
% de oxígeno disponible que permanece en las soluciones blanqueadoras después de:					
5 minutos	84	85	97	80	
15 minutos	7	52	92	4	
30 minutos	0	1	4	0	
60 minutos	0	0	0	0	
120 minutos	0	0	0	0	



403436

10 I

dad
pre
/1
(1);

(3)	HEDTA (4)	NTA (5)	Presente invención (6)
1	2 g/l	2 g/l	2 g/l

80	83	98
4	35	94
0	0	84
0	0	75
0	0	65

403436



- (1) Las bajas cantidades de silicato de sodio y el alto pH contribuyen a la inestabilidad de los peróxidos.
- (2) Sal disódica de ácido l-hidroxietiliden-1,1-difosfónico.
- 5 (3) Sal tetrasódica de amino-tri(ácido metilfosfónico) 40% de sólidos; Nótese la patente de E.U.A. No. 3.234.140.
- (4) Acetato de hidroxietilidendiamino-trisodio, 40% de sólidos; tecnología anterior.
- 10 (5) Sal trisódica de ácido nitrilo-triacético.
- (6) Solución al 36,1% de una mol de NTA/0,47 moles de Mg (proveniente de $MgSO_4$)/0,3 moles de HEDP.

Debe notarse en el cuadro 1 que, además del agente estabilizador de la presente invención, se

15 muestran otros materiales para propósitos de comparación. El Cuadro I fácilmente muestra que las sales sódicas de NTA y HEDP son agentes estabilizadores malos en comparación con el agente estabilizador de la presente invención (mostrado en el Cuadro I) de la combinación de NTA,

20 Mg^{++} y HEDP. El ATMP es representativo de la tecnología anterior - Patente de E.U.A. No. 3.234.140.

EJEMPLO 2.

Se repite el Ejemplo 1 en su totalidad

403436



5 con la única excepción de que, en lugar de las dos partes por millón de Fe^{++} en la solución blanqueadora, se encuentran presentes 2 ppm de Cu^{++} . Se obtienen esencialmente los mismos resultados que los mostrados en el Cuadro I.

EJEMPLO 3.

10 Se repite el ejemplo 1 anterior en su totalidad, con la única excepción de que, en lugar de las 2 ppm de Fe^{++} en la solución blanqueadora, se encuentra presente en la solución, por adición de una sal soluble en agua correspondiente, 0,85 ppm de Fe^{++} , 0,17 ppm de Cu^{++} , 0,40 ppm de Zn^{++} y 0,10 ppm de Pb^{++} . Se obtienen esencialmente los mismos resultados que los mostrados en el Cuadro I.

15

EJEMPLO 4.

20 El mecanismo exacto de la forma en que la novedosa combinación de NTA, HEDP y una sal soluble en agua de magnesio y/o de calcio actúan efectivamente como un agente estabilizador, no se conoce. Sin embargo, el cuadro I muestra que el NTA por sí solo y el HEDP por sí solo son agentes estabilizadores pobres en una

403436



solución blanqueadora alcalina acuosa que contiene un compuesto de peróxido y un silicato de metal alcalino y sustancias catalíticamente activas tales como fierro, cobre y manganeso, que aceleran en gran medida la descomposición del compuesto de peróxido.

Se cree que la adición de una sal de calcio y/o de magnesio a una solución de un silicato soluble da como resultado la formación de un silicato metálico insoluble. Por ejemplo, se cree que la reacción ocurre entre el ácido polisilícico a través del grupo silanol y un ión de metal básico tal como $\text{Fe}(\text{OH})_2$ como sigue:



Aún cuando el fierro en esta forma podría todavía actuar como un catalizador en la descomposición del compuesto de peróxido, se cree que la presencia de Mg^{++} y/o Ca^{++} en la solución de peróxido/silicato, conduce a la formación de una extensa red de silicato de magnesio y/o de calcio, que forman un recubrimiento coloidal protector sobre el complejo de metal pesado-ácido silícico, y de tal modo inmoviliza al metal pesado para actuar como catalizador.

Se cree que, en el caso del agente estabilizador de la presente invención, es decir, de la combinación de NTA, sal de magnesio y/o de calcio y HEDP,

403436



el complejo de silicato de magnesio y/o de calcio efectúa la estabilización del compuesto de peróxido más bien que el NTA y/o el HEDP. De tal modo, se cree que el HEDP y el NTA sirven como un "vehículo" para el magnesio y/o el calcio y, cuando están combinados, como un secuestrante para la dureza excesiva de las soluciones blanqueadoras a fin de evitar precipitados insolubles de silicato que afectarían adversamente al procedimiento del tratamiento textil global. La experimentación ha demostrado que esta combinación de NTA y HEDP es excepcionalmente singular y arroja resultados inesperados cuando se utiliza en combinación con una sal de magnesio y/o de calcio. La adición de sales de magnesio y/o calcio, sin NTA y/o HEDP, estabilizan las soluciones blanqueadoras de peróxido en un menor grado; sin embargo, su uso es muy limitado debido a que tienen baja solubilidad y favorecen la precipitación de silicatos insolubles si se utilizan en ausencia de HEDP y NTA.

Las anteriores creencias son meramente ideas de la manera en que posiblemente el agente estabilizador de la presente invención funciona en una solución blanqueadora de peróxido-silicato. Estas ideas no deben considerarse como limitaciones de ninguna manera en la presente invención.



r2

403436

403436

CUADRO II

Efecto de aditivos sobre la formación de precipitados de silicato de calcio y magnesio en soluciones de blanqueo de peróxido de hidrógeno/silicato de sodio (1)

	<u>Gramos por Litro</u>		
	Solución al 40% de NTA. $3Na.H_2O + 1/2$ moles de Mg/mol de NTA	HEDP	Horas durante las cuales las soluciones de H_2O_2 /silicato permanecieron libres de precipitados (claras)
1.			0
2.	1,0		0
3.	2,0		2-1/2
4.		1,0	0
5.		2,0	2-1/2
6.		1,0	12
7.		1,0	24
8.		2,0	4
9.		2,0	12
10.		2,0	24
11.		4,0	6
12.		4,0	12

(1) 22g/l de H_2O_2 al 35%, 22 g/l de silicato de sodio, 0,25 ppm de Cu^{++} , 400 ppm de $CaCO_3$ proveniente de 2Ca:1 Mg (Provenientes de $CaCl_2$ y $MgSO_4$).

403436

CUADRO II

Efecto de aditivos sobre la formación de precipitados de silicato de calcio y magnesio en soluciones de blanqueo de peróxido de hidrógeno/silicato de sodio (1)

	<u>Gramos por Litro</u>		Horas durante 1 de H ₂ O ₂ /silicat de precipitados
	Solución al 40% de NTA.3Na.H ₂ O	Solución al 40% de NTA.3Na.H ₂ O + 1/2 moles de Mg/mol de NTA	
1.			
2.	1,0		
3.	2,0		
4.		1,0	
5.		2,0	
6.		1,0	0,25
7.		1,0	0,50
8.		2,0	0,125
9.		2,0	0,25
10.		2,0	0,50
11.		4,0	0,25
12.		4,0	0,50

(1) 22g/l de H₂O₂ al 35%, 22 g/l de silicato de sodio, 0,25 ppm de Cu⁺⁺, 400 ppm de CaCO₃ proveniente de 2Ca:1 Mg (Provenientes de CaCl₂ y MgSO₄).



2

403436

II

ados

o (1)

Horas durante las cuales las soluciones
de H₂O₂/silicato permanecieron libres
de precipitados (claras)

P	
	0
	0
	2-1/2
	0
	2-1/2
5	12
)	24
25	4
5	12
)	24
i	6
)	12

so-
de

403436



A fin de demostrar el efecto de NTA, HEDP, Ca y Mg solos o en combinación con respecto a la precipitación de silicatos, se preparan once soluciones de blanqueo (indicadas como soluciones 2 a 12 en el cuadro II) de la misma manera establecida en el ejemplo I. La solución No, 1 es un testigo sin ningún aditivo y se utiliza como un control. Las soluciones indicadas por los números 6 a 12 son representativas de la presente invención.

El cuadro II fácilmente demuestra que el NTA solo y una combinación de sal de magnesio y NTA (representativa de la tecnología anterior) son muy inferiores si no es que completamente inefectivas para evitar la precipitación de silicato en las soluciones de blanqueo, en comparación con la combinación novedosa de NTA, HEDP y una sal de magnesio y/o de calcio.

En vista de los resultados establecidos en los ejemplos I a IV, se verá que deben satisfacerse concurrentemente dos condiciones a fin de obtener un blanqueo efectivo con una solución acuosa alcalina que contiene un compuesto de peróxido y un silicato de metal alcalino, es decir, (1) el compuesto de peróxido no debe ser descompuesto de manera importante durante un período relativamente corto de tiempo, v. gr., de 1 a 2 horas y (2) los silicatos en solución deben permanecer en solu-

403436

2 JUN 1972



ción y no deben precipitar de manera importante durante un período relativo de tiempo. Ambas condiciones son satisfechas por el agente estabilizador de la presente invención, pero no por los componentes individuales del mismo o por la combinación de sal de magnesio y NTA.

EJEMPLO 5.

A fin de ilustrar la habilidad blanqueadora de una solución de peróxido estabilizada con los agentes estabilizadores de la presente invención (y materiales de la tecnología anterior para propósitos comparativos), se hacen las siguientes pruebas con los resultados indicados que se establecen en el cuadro III.

Se prehumedecen varias series de cuatro muestras de 12,7 cm x 15,2 cm de lencería desaprestada no blanqueada, con agua destilada y cada serie se coloca en un matraz agitador adecuado que contiene un litro de una solución de blanqueo de la siguiente composición inicial: 22 g de una solución de H_2O_2 al 35%, 11 g de silicato de sodio, 5 g de una solución de NaOH al 50%, 0,85 ppm de Fe^{++} , 0,17 ppm de Cu, 0,40 ppm de Zn^{++} , 0,10 ppm de Pb y el agente estabilizador que se indica en el cuadro III. La temperatura se controló termostáticamente a aproximadamente 99°C. A intervalos de aproximadamente

403436

r2



15 minutos, se extraen alícuotas de 10 ml de solución por medio de pipeta y el H_2O_2 residual se determina por titulación con permanganato según se describe en el ejemplo 1 anterior. Las muestras de tela se extraen después de 15, 30, 60 y 120 minutos; se enjuagan bien (dos veces) en agua destilada a $99^{\circ}C$ y se secan al aire. Las muestras se prensan y después se mide la reflectancia contra la tela blanqueada original. Se indican los promedios de cuatro lecturas a diferentes orientaciones de tela. El grado de blanqueo se establece en términos de "blancura de la tela" según se determina por un medidor de diferencia de color automático de Gardner hecho por Gardner Laboratory, Inc., Bethesda, Maryland. Los números de "blancura de tela" mostrados en el cuadro III se determinan en relación con un testigo (el filtro de MgO siendo igual a 100) que fué tan cercano a la blancura perfecta como fué posible. Los resultados de este ejemplo 5 se establecen en el cuadro III. Con respecto a estos números de "blancura", una diferencia de una unidad se considera significativa.



403436

CUADRO III

Efecto de los agentes de estabilización sobre la estabilidad de blanqueador de peróxido y sobre el blanqueo de tela de algodón (1) en agua desionizada en presencia de varios metales pesados (2) y a un pH de 11.3 (3)

Agente estabilizador	Ninguno	ATMP	DEPTA+CaCl ₂ (4)	DETPA+CaCl ₂ (5)	Presente invención (6)
(Testigo)	(Testigo)	4,23 g/l	4,23 g/l	4,23 g/l	1,75 g/l
No. de blancura de tela	66	87	85	86	92

% de oxígeno disponible remanente en las soluciones de blanqueo después de:

5 minutos	61 (7)	89	78	77	98	99
15 minutos		51	10	17	88	85
30 minutos	3	6	1	4	77	65
45 minutos	0	2	0	1	68	52
60 minutos		0,5		0	59	40

- (1) Tela de 100% de algodón, desaprestada y fregada en un molino textil.
- (2) ppm: Fe- 0,85; Cu- 0,17; Zn- 0,40; Pb- 0,10.
- (3) Las bajas cantidades de silicato de sodio y el alto pH contribuyen a la inestabilidad del peróxido.
- (4) Dietilentriaminoacetato pentasódico + CaCl₂, 24,85% de sólidos.
- (5) Dietilentriaminoacetato pentasódico + CaCl₂, 32% de sólidos.
- (6) Solución al 36,1% de 1 mol de NTA/0,47 moles de Mg/0,3 moles de HEDP.
- (7) Esta solución es extremadamente inestable y no puede ser calentada hasta 99°C. Estos valores se obtienen después de calentamiento a 60°C. Esta solución no se utiliza para blanquear la muestra de tela.

403436

CUADRO III

Efecto de los agentes de estabilización sobre la estabilidad de blanqueador de peróxido y sobre el blanqueo de tela de algodón (1) en agua desionizada en presencia de varios metales pesados (2) y a un pH de 11,3 (3)

Agente estabilizador	Ninguno (Testigo)	ATMP 4,23 g/l	DEPTA+CaCl ₂ ⁽⁴⁾ 4,23 g/l	DETPA+C 4,23
No. de blancura de tela	66	87	85	86

% de oxígeno disponible remanente en las soluciones de blanqueo después de:

5 minutos	61 ⁽⁷⁾	89	78	77
15 minutos		51	10	17
30 minutos	3	6	1	4
45 minutos	0	2	0	1
60 minutos		0,5		0

- (1) Tela de 100% de algodón, desaprestada y fregada en un molino textil.
- (2) ppm: Fe- 0,85; Cu- 0,17; Zn- 0,40; Pb- 0,10.
- (3) Las bajas cantidades de silicato de sodio y el alto pH contribuyen a la inestabilidad del peróxido.
- (4) Dietilentriaminoacetato pentasódico + CaCl₂, 24,85% de sólidos.
- (5) Dietilentriaminoacetato pentasódico + CaCl₂, 32% de sólidos.
- (6) Solución al 36,1% de 1 mol de NTA/0,47 moles de Mg/0,3 moles de HEDP.
- (7) Esta solución es extremadamente inestable y no puede ser calentada hasta 99°C. Estos valores se obtienen después de calentamiento a 60°C. Esta solución no se utiliza para blanquear la muestra de tela.

403436

2 JUL 1972

III

bi-
de
de

CaCl_2 ⁽⁴⁾ /l	DETPA+ CaCl_2 ⁽⁵⁾ 4,23 g/l	Presente invención ⁽⁶⁾	
	86	92	92

77	98	99
17	88	85
4	77	65
1	68	52
0	59	40

1 un

to

de

le

/

de

in

se

403436



En conjunto con el cuadro III, se demuestra vívidamente que los agentes estabilizadores de la presente invención exhiben un resultado inesperado y son esencialmente mejores que los materiales de la tecnología anterior, tales como ATMP. Específicamente, puede verse que sin agente estabilizador en la solución de blanqueo, la tela tuvo un número de blancura de 66; con ATMP el valor fué de 87 y con DETPA + CaCl_2 , el valor fué de 85 y 86. Pero con los agentes estabilizadores novedosos de la presente invención, el valor promedio fué de 92, lo que representa una diferencia y una mejora significativa. La superioridad de estos agentes estabilizadores novedosos de tal manera queda demostrada.

Las muestras de prueba blanqueadas con la solución que contiene los agentes estabilizadores de la presente invención son cortadas en tiras de 2,5 cm y medidas para su resistencia a la tensión de conformidad con el método de prueba ASTM D-39-49, Edición revisada de 1955 de "Standard General Methods of Testing Woven Fabrics", A Breaking Strength, 11. Método de Tira Deshilada. No ocurrió ninguna degradación importante de la tela como resultado del blanqueo con la solución de peróxido estabilizada, es decir, las resistencias a la tensión de las muestras blanqueadas se compararon muy favorablemente con las muestras no blanqueadas que se probaron de manera

403436



similar. En consecuencia, las soluciones de peróxido
estabilizadas con los agentes estabilizadores de la pre-
sente invención exhiben la habilidad de blanquear mate-
riales celulósicos, tales como tela de algodón, sin per-
5 judicar el material.

Aún cuando la solución de peróxido de con-
formidad con esta invención necesita únicamente contener
un compuesto de peróxido, un silicato de metal alcalino
y los agentes estabilizadores novedosos, se apreciará
10 que la incorporación, en la solución, de otros ingredien-
tes comúnmente utilizados en las soluciones de peróxido,
tales como materiales básicos inorgánicos de metales al-
calinos, agentes humectantes, blanqueadores ópticos (agen-
tes abrillantadores y colorantes fluorescentes) y otros
15 semejantes, se considera dentro de la invención.

Los ejemplos anteriores han sido descritos
en esta solicitud para el propósito de ilustrar y no de
limitar. Naturalmente muchas otras modificaciones y ra-
mificaciones serán obvias para cualquiera que sea exper-
20 to en la materia con base en esta descripción. Estas mo-
dificaciones y ramificaciones se pretende que estén com-
prendidas dentro del alcance del invento.

En vista de la materia anteriormente des-
crita y particularmente de los ejemplos, debe entenderse
25 escuétamente que la combinación novedosa de NTA, HEDP y

403436

2 JUN 1972



una sal soluble en agua de magnesio o de calcio (v.gr., sulfato de magnesio) funciona en dos diferentes aspectos: (1) reducci3n de la descomposici3n del compuesto de per3xido y (2) prevenci3n de la precipitaci3n de silicatos insolubles en agua. As3, el t3rmino "estabilizador" tal como aqu3 se utiliza, se pretende que abarque ambos aspectos anteriores. La novedad de esta singular combinaci3n se establece sobre estos dos aspectos (a3n cuando el mecanismo exacto f3sico y/o qu3mico no es conocido) y como tal constituye un avance significativo en la tecnolog3a.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de Am3rica el 3 de Junio de 1971, con los n3meros 149.856, 149.855 y 149.854, se acoge a los beneficios del art3culo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

403436



REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son
5 los siguientes:

1.- Un método para reducir la descomposición de soluciones de peróxido, caracterizado por disolver en las mismas, por lo menos 0,001% en peso, con base en el peso total de la solución, de un agente estabilizador que comprende (a) ácido 1-hidroxietiliden-1,1-difosfónico y sus sales solubles en agua; (b) ácido nitrilotriacético y sus sales solubles en agua; y (c) una sal soluble en agua de magnesio o de calcio.
10

2.- El método de la reivindicación 1, caracterizado porque el porcentaje de dicho agente estabilizador es de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 5% en peso.
15

3.- El método de la reivindicación 1, caracterizado porque dicha solución de peróxido tiene un pH de aproximadamente 7,0 a aproximadamente 12,5 y dicha sal de magnesio es sulfato de magnesio.
20

27.5.72

403436



4.- El método de la reivindicación 1, caracterizado porque dicha solución de peróxido tiene un pH de aproximadamente 7,0 a aproximadamente 12,5 y el señalado agente estabilizador consiste de (a) ácido 1-
5 hidroxietilen-1,1-difosfónico; (b) una sal de magnesio soluble en agua; y (c) ácido nitriloacético, en una relación molar, respectivamente, de aproximadamente 5:1:1 a aproximadamente 5:3:1.

5.- El método de la reivindicación 4, caracterizado porque la sal de magnesio soluble en agua es sulfato de magnesio.

6.- Un método para reducir la descomposición de soluciones de peróxido.

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

Esta Memoria consta de veintinueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,
P.A.

2 JUN. 1972

Alberto de Eizaburo
Por Poder.

27.5.72
JJV