



1978

F.E. 10-3-75

Int. Cl.: DOGL

411119

411119

MEMORIA DESCRIPTIVA

de una Patente de Invención a nombre de :

BENCKISER-KNAPSACK GMBH, de nacionalidad alemana, domiciliada en 6802 Landenburg/

Neckar, Am Hafen 2, (Alemania); por : "PRO

CEDIMIENTO PARA BLANQUEAR FIBRAS CELULOSICAS

SOLAS O EN MEZCLA CON FIBRAS SINTETICAS, ES

PECIALMENTE CON FIBRAS DE POLIESTER".

Objeto del presente invento es un procedimiento de blanqueo para fibras celulósicas sóloas o en mezcla con fibras sintéticas, especialmente fibras de poliéster, con utilización de ácidos fosfónicos.

5 El blanqueo de fibras celulósicas, tales como predominantemente algodón, lino, muselina y yute se efectúa en general con peróxido de hidrógeno o con compuestos que desprenden peróxido de hidrógeno, o bien en un baño de tratamiento largo, por ejemplo en barcas o en un baño de tratamiento corto tal como en
10 procesos de impregnación. Estos últimos procedimientos pueden llevarse a cabo por un lado como el llamado blanqueo en frío, para lo cual el baño de tratamiento de blanqueo es dejado perma-

411119



necer durante largo tiempo en el género a blanquear, pero por otro lado el género a blanquear impregnado con baño de tratamiento de blanqueo es calentado en una cámara J o en instalaciones similares a temperaturas hasta de 100°C y de este modo se logra un acortamiento del tiempo de blanqueo.

En los últimos tiempos se ha pasado además a llevar a cabo el blanqueo a una temperatura de 100 a 145°C (procedimiento HT) y disminuir de este modo el tiempo de tratamiento a aproximadamente 30-180 segundos.

Mientras que para trabajar en baños de tratamiento largos se aconsejaron ya estabilizadores libres de silicato en la DAS 1.021.823, hasta ahora, para procesos de impregnación, especialmente para el procedimiento HT, no ha podido pasarse sin la utilización de silicatos, tal como se desprende de Meliand-Textilberichte 51 (1970) página 1070 y en la memoria de publicación alemana 1.519.484.

Las deposiciones de silicato que aparecían en el género a blanquear y en las instalaciones debían ser tenidas en cuenta forzosamente.

Para la eliminación de las deposiciones en las instalaciones es necesario interrumpir el proceso continuo de blanqueo, lo cual trae consigo desventajas económicas. Los efectos negativos de las deposiciones de silicato sobre el género a blanquear son suficientemente conocidos.

Se ha encontrado ahora que se pueden evitar las desventajas indicadas si en calidad de estabilizador, en baños de tratamiento largos o cortos libres de silicato, que contienen peróxidos en concentración usual, se emplean amino-alcano infe-

7

411119



rior-polifosfonatos y/o hidroxí-alcanfosfonatos juntamente con compuestos oxílicos o polioxílicos con 2 a 6 átomos de carbono en la cadena carbonada y eventualmente ácidos poliaminocarboxílicos.

5 Así, por ejemplo, en calidad de ácidos amino-alcano inferior-fosfónicos se pueden emplear los compuestos que se derivan de hidrocarburos C_1 hasta C_6 . En particular, son apropiados especialmente ácido aminometandifosfónico, ácido aminotrismetilén fosfónico, ácido dietilentriaminopentametilénfosfónico, ácido
10 propilidendiaminotetrametilénfosfónico, ácido etilendiaminotetrametilénfosfónico, ácido 1,2-ciclohexan-diaminotetrametilénfosfónico, ácido 1-aminometilciclopentilamino-(2)-tetrametilénfosfónico. En calidad de ácidos hidroxialcanfosfónicos son apropiados compuestos que se derivan de hidrocarburos C_1 hasta C_4 . Se han
15 manifestado como especialmente apropiados el ácido hidroxietan-1,1-difosfónico y el ácido 1-hidroxipropan-1,1,3-trifosfónico. Ventajosamente, en calidad de compuestos oxílicos o polioxílicos se utilizan ácido glucónico, ácido cítrico, eritrita, pentaeritrita, sorbita y trietanolamina.

20 Como adición de un ácido poliaminocarboxílico entran en consideración ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), ácido dietilentriaminopentaacético (DTPA) y ácido nitrilotriacético (NTA).

25 En calidad de agentes blanqueantes se emplea preferiblemente peróxido de hidrógeno al 35%. En lugar de peróxido de hidrógeno pueden emplearse también compuestos que desprenden oxígeno. La cantidad del estabilizador debe ascender a 2 - 30%, preferiblemente a 6 - 15%, referido a H_2O_2 al 35%. Se trabaja en



411119

el medio alcalino a valores de pH entre 9 y 12, de manera que en el caso de la utilización de los ácidos fosfónicos libres, en el baño de tratamiento de blanqueo se presentan las correspondientes sales. Evidentemente, en lugar del ácido libre pueden emplearse también sus sales solubles, especialmente las sales de metal alcalino.

La ventaja especial del procedimiento de blanqueo de acuerdo con el invento consiste en que la disminución del grado de polimerización medio (PM), que siempre aparece al efectuar el blanqueo, no es mayor que en el caso de baños de tratamiento de blanqueo que contienen silicato, y asimismo el grado de blancura es elevado y los índices de cenizas son por el contrario relativamente bajos.

Para el más rápido humedecimiento del género a blanquear se pueden añadir al baño de tratamiento de blanqueo, además, agentes humectantes. Para ello entran en consideración todas las sustancias usuales, que son activas en medios alcalinos y son compatibles con los ácidos fosfónicos y los restantes componentes del estabilizador, tales como agentes humectantes aniómicamente activos y no ionógenos así como mezclas de los mismos. Como sustancias aniómicamente activas sirven, por ejemplo, los alcoholarilsulfonatos, productos de condensación con ácidos grasos, productos de desdoblamiento de proteínas, etc. así como sus sales. Productos no ionógenos son, por ejemplo, aductos de óxido de etileno con alcoholes grasos, amidas de ácidos grasos, alcoholifenoles, etc.

El procedimiento de blanqueo puede llevarse a cabo tanto como blanqueo en frío a la temperatura ambiente como también



411119

a temperaturas más elevadas y especialmente como el llamado procedimiento HT a temperaturas por encima de 100°C, preferiblemente de 110-145°C. La proporción de ácido fosfónico a los otros componentes del estabilizador puede variar dentro de amplios límites.

5 Han aportado excelentes resultados composiciones que tienen una proporción cuantitativa de ácido fosfónico a los compuestos oxílicos o polioxílicos desde 1:1 hasta 10:1. Mediante las combinaciones de acuerdo con el invento la proporción de ácidos fosfónicos en el estabilizador puede ser mantenida relativamente baja,
10 lo cual redunda en favor de la rentabilidad del procedimiento.

Ejemplo A.

En una instalación práctica de blanqueo a lo ancho sistema Artos un tejido de algodón crudo previamente humedecido (efecto de exprimido 60%) fue impregnado con el baño de tratamiento de blanqueo (efecto de exprimido 100%) fue calentado a
15 95°C en una cuba de tratamiento con vapor y fue blanqueado durante 30 minutos a esta temperatura. Alternativamente se emplearon en este caso baños de tratamiento de impregnación con las siguientes composiciones :

20 a) Composición del baño de tratamiento de blanqueo hasta ahora usual:

4,0 g/l de agente humectante

2,4 ml/l de estabilizador a base de DTPA

24 ml/l de vidrio soluble de 38° Bé

25 14 ml/l de lejía de sosa de 50° Bé

35 ml/l de peróxido al 35%

b) Composición del baño de tratamiento de blanqueo de acuerdo con el invento.



411119

- 4,0 g/l de agente humectante
- 8,0 ml/l de lejía de sosa de 50^º Bé
- 35 ml/l de peróxido al 35%
- 0,2 g/l de ácido dietilentriaminopentametilfosfónico
- 5 4,0 g/l de ácido glucónico
- 0,4 g/l de DTPA

Resultados :

	<u>Grado de blancura</u>	<u>Cenizas</u>
Género crudo	50,7	-
10 Receta a	84,5	0,37
Receta b	83,7	0,19

Mientras que de acuerdo con la receta a la instalación tenía intensas deposiciones de silicato y también el índice de cenizas del género era relativamente elevado, de acuerdo con la

15 receta b no se presentaron ningún tipo de deposiciones, y con grados de blancura sólo insignificamente diferentes el índice de cenizas del género disminuyó en alrededor de 50%.

Ejemplo B.

En una instalación técnica de tratamiento con vapor HT

20 construcción especial Hoechst - Sistema Kleinewefers) se trató tejido de algodón impregnado, después de la impregnación con el baño de tratamiento de blanqueo, durante 60 segundos a 140^ºC, y a continuación se lavó en caliente y en frío.

Composición del baño de tratamiento de blanqueo :

- 25 1,5 g/l de sosa cáustica
- 2,0 g/l de agente humectante
- 35 ml/l de peróxido de hidrógeno al 35%
- 0,6 g/l de ácido dietilentriaminopentametilfosfónico



411119

5,4 g/l de sorbita

1,2 g/l de DTPA

Resultados :

	<u>Grado de blancura</u>	<u>PM</u>
5 Tejido de algodón impregnado	60,7	1980
Tejido de algodón blanqueado	86,4	1600

A pesar del excelente grado de blancura pudo lograrse un grado medio de polimerización superior al promedio para blanqueos con peróxido (determinado según el método de Cuoxam).

10 Ejemplo C.

En un aparato de laboratorio AHIBA se blanqueó un tejido de algodón, con una proporción en el baño de tratamiento de 1:40, durante 1 hora a 85°C, y a ciertos intervalos de tiempo se determinó el contenido de oxígeno activo del baño de tratamiento de blanqueo por medio de valoración de acuerdo con el método del yoduro-tiosulfato en muestras que se habían tomado. Para la formulación del baño de tratamiento se utilizó agua corriente de 17º hidrotimétricos y en una segunda serie de ensayos se realizó una adición de 4 mg de iones de Fe-III/l (Fe-III = hierro trivalente). Para los diversos tiempos de toma de muestras sirvieron los siguientes valores :

- T₀ = Comienzo
- T₁ = 40°C
- T₂ = 85°C
- 25 T₃ = después de 20 minutos a 85°C
- T₄ = después de 40 minutos a 85°C
- T₅ = después de 60 minutos a 85°C

Baño de tratamiento de blanqueo C1 :

411119



4 ml/l de lejía de sosa de 38° Bé

5 ml/l de H₂O₂ al 30%

0,2 g/l de EDTA

0,7 g/l de tripolifosfato de Na

5 Baño de tratamiento C2 :

4 ml/l de lejía de sosa de 38° Bé

5 ml/l de peróxido de hidrógeno al 30%

0,2 g/l de ácido etilendiaminotetrametilenfosfónico

0,2 g/l de ácido glucónico.

10 Tal como puede verse de los diagramas adjuntos (Fig. 1),
en el ensayo C1 el contenido de oxígeno activo (en mg/100 ml de
baño de tratamiento), después de alcanzarse la temperatura de
85°C (línea llena), disminuye muy rápidamente. En el caso de pre-
sencia de iones hierro (línea interrumpida) es aún más pronun-
15 ciada la descomposición de oxígeno. En ambos casos se presenta
un insuficiente efecto estabilizador, lo cual se expresa también
en los resultados del blanqueo. Se logró sólo un grado de blan-
cura de 78,1 o de 73,2 en el caso de la presencia de hierro (me-
dido con el filtro R 46 en el aparato Elrepho).

20 A diferencia de ello, de acuerdo con el ensayo C2 (lí-
nea llena) el contenido de oxígeno activo (en mg/100 ml de baño
de tratamiento) fue disminuido sólo en lo que corresponde al con-
sumo efectivo por el blanqueo. En el caso de presencia de hierro
(línea interrumpida) la disminución es en efecto algo más intensa,
25 pero todavía se encuentra dentro de los límites que corresponden
a las ideas que se tienen de un transcurso ideal del blanqueo.
Esto se desprende inequívocamente también de los grados de blan-
cura logrados de 80,0 u 81,5 en presencia de hierro.

411119



Ejemplo D.

En una instalación de laboratorio "Multicolor" de la firma Pretema en cada caso 15 g de tejido de algodón desaprestado con una proporción de baño de tratamiento de 1:30, después de un tiempo de calentamiento de 30 minutos, fueron blanqueados durante 30 minutos adicionales a 125°C. El agua utilizada para la formulación del baño de tratamiento correspondía a una dureza de magnesio de 5° hidrotimétricos. El contenido residual de oxígeno fue determinado una vez terminado el ensayo.

10

Receta D1

- 5 ml/l de H₂O₂ al 30%
- x ml/l de lejía de sosa hasta pH 12,0
- 0,14 g/l de ácido dietilentriaminopentametilfosfónico
- 0,08 g/l de DTPA
- 0,22 g/l de ácido glucónico

15

Receta D2

- 5 ml/l de H₂O₂ al 30%
- x ml/l de lejía de sosa hasta pH 12,0
- 6,67 ml/l de vidrio soluble de 38° Bé

20

Resultados :

	<u>PM</u>	<u>Grado de blancura</u>	<u>Cenizas</u>	<u>Oxígeno residual</u>
Tejido de partida	1840	58,6	1,0	-
Receta D1	1760	76,0	0,27	73%
Receta D2	1720	80,5	0,60	58,5%

25

En otro ensayo adicional se trabajó de acuerdo con las condiciones precedentemente descritas con las siguientes recetas y al baño de tratamiento de blanqueo se añadieron también adicionalmente 4 mg de iones Fe-III/l.

411119



3 673

Receta D3 :

- 5 ml/l de H₂O₂ al 30%
- x ml/l de lejía de sosa hasta pH 12
- 1,0 g/l de ácido 1-hidroxi-propan-1,1,3-trifosfónico

5

Receta D4 :

- 5 ml/l de H₂O₂ al 30%
- x ml/l de lejía de sosa hasta pH 12
- 6,67 ml/l de vidrio soluble de 38° Bé

Resultados:

10		<u>PM</u>	<u>Grado de blancura</u>	<u>Cenizas</u>	<u>Oxígeno residual</u>
	Tejido de partida	1840	58,6	1,0%	-
	Receta D3	1800	79,4	0,25%	60%
	Receta D4	1690	80,9	0,51%	57%

15 Los precedentes ensayos muestran inequívocamente que con los estabilizadores libres de silicato de acuerdo con el invento se logran, en las condiciones del tratamiento HT, bajos índices de cenizas y buenos valores de PM, lográndose grados de blancura del orden de magnitud de los obtenidos con los tratamientos de blanqueo llevados a cabo con silicatos. Además de ello

20 en este ensayo se pudo mostrar además que cuando se utilizaba sólo ácido fosfónico se debía utilizar una cantidad del mismo esencialmente mayor que cuando se empleaba una de las combinaciones especificadas.

--- N O T A ---

Se reivindica como nuevo y de propia invención.

1. Procedimiento para blanquear fibras celulósicas solas o en

Rey

411110



1973

5 mezcla con fibras sintéticas, especialmente con fibras de poli-
éster, con utilización de ácidos fosfónicos, caracterizado por-
que en calidad de estabilizador, en baños de tratamiento largos
o cortos libres de silicato, que contienen peróxidos en concen-
tración usual, se emplean amino-alcano inferior-polifosfonatos
y/o hidroxialcanfosfonatos juntamente con compuestos oxílicos
o polioxílicos con 2 a 6 átomos de carbono en la cadena carbonada
y eventualmente ácidos poliaminocarboxílicos.

10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque
el estabilizador se emplea en cantidades de 2 a 30%, preferible-
mente 6 a 15%, referido a peróxido de hidrógeno al 35%.

15 3. Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracte-
rizado porque se emplean ácidos aminoalcanfosfónicos, que se
derivan de hidrocarburos C_1 hasta C_6 , o ácidos hidroxialcanfos-
fónicos, que se derivan de hidrocarburos C_1 hasta C_3 .

4. Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracte-
rizado porque en calidad de compuestos oxílicos o polioxílicos
se utilizan ácido glucónico, ácido cítrico, eritrita, pentaeri-
trita, sorbita y trietanolamina.

20 5. Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracte-
rizado porque en calidad de ácidos poliaminocarboxílicos se em-
plean ácido etilendiaminotetraacético, ácido nitrilotriacético
y ácido dietilentriaminopentaacético.

6. Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracte-
rizado porque se blanquea a temperaturas por encima de 100°C,

Py

411119



preferiblemente de 110 a 145°C.

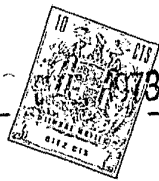
7. PROCEDIMIENTO PARA BLANQUEAR FIBRAS CELULOSICAS SOLAS O EN MEZCLA CON FIBRAS SINTETICAS, ESPECIALMENTE CON FIBRAS DE POLIESTER.

5 Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva, que consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

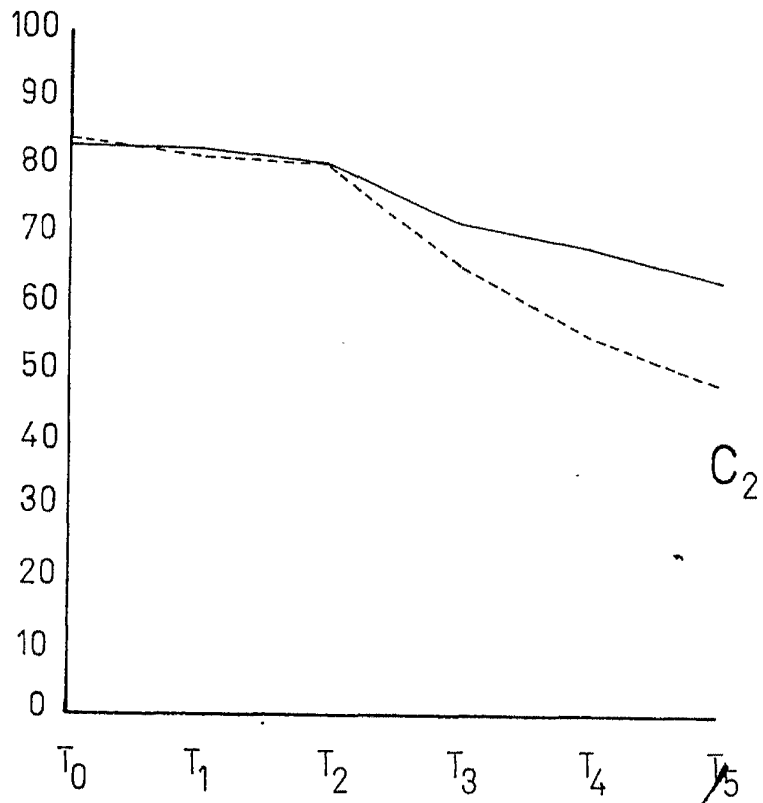
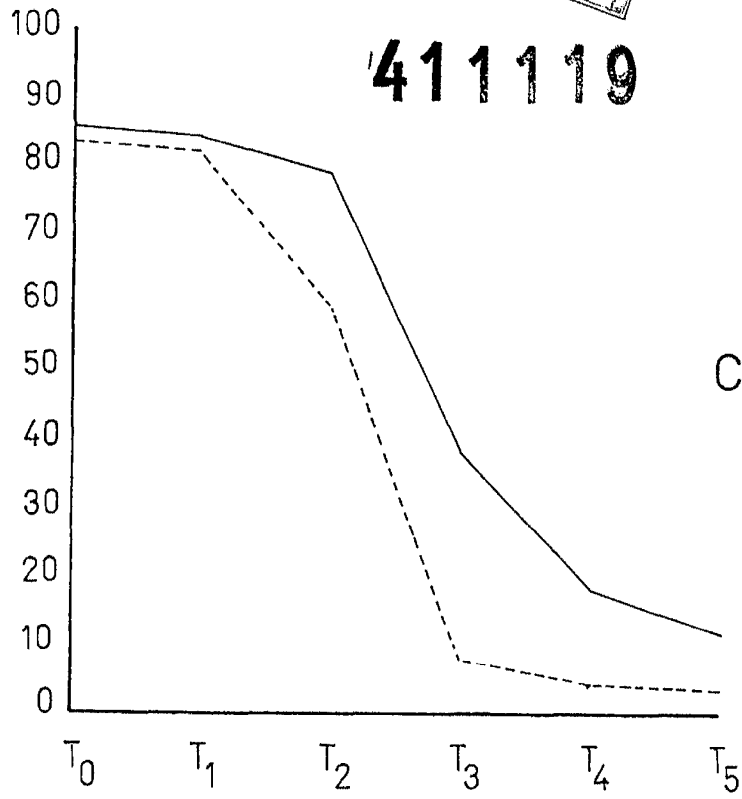
Madrid, 30 ENE, 1973

CARLOS ESCRIBANA CANDELA
T. P.

Pe



411119



Escala variable

Fig. 1

Madrid, 30 Enero 1973

CONSEJO REGULADOR