



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 323 554**

51 Int. Cl.:
D06L 3/02 (2006.01)
D21C 9/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06806041 .7**
96 Fecha de presentación : **04.10.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1934396**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.06.2008**

54 Título: **Blanqueado de sustratos.**

30 Prioridad: **12.10.2005 EP 05256345**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.07.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.07.2009

73 Titular/es: **Unilever N.V.**
Weena 455
3013 AL Rotterdam, NL

72 Inventor/es:
De Almeida, Joaquim, Manuel, Henriques;
Djodikromo, Zinaida y
Hage, Ronald

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 323 554 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

Blanqueado de sustratos.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere al blanqueado catalítico de sustratos industriales.

Antecedentes de la invención

10

El blanqueado del algodón crudo y la pasta de madera son industrias masivas.

El algodón crudo originado de las semillas del algodón contiene principalmente celulosa incolora, pero tiene un color amarillo parduzco por el pigmento natural en la planta. Muchas impurezas se adhieren, especialmente a la superficie. Están constituidas principalmente por proteína, pectina, ceniza y cera.

15

Las industrias textil y del algodón reconocen que existe una necesidad de blanquear el algodón antes de su uso en el área textil y en otras áreas. El objeto de blanquear tales fibras de algodón es eliminar las impurezas naturales y adventicias con la producción simultánea de un material sustancialmente más blanco.

20

En la industria del algodón se han usado dos importantes tipos de blanqueado. Un tipo es una disolución de hipoclorito de metal alcalino o alcalinotérreo diluida. Los tipos mas comunes de tales disoluciones de hipoclorito son el hipoclorito de sodio y el hipoclorito de calcio. Además, el dióxido de cloro se ha desarrollado como agente blanqueador y muestra que causa menos daños al algodón que el hipoclorito. También pueden aplicarse mezclas de dióxido de cloro e hipoclorito. El segundo tipo de blanqueado es una disolución de peróxido, por ejemplo, disoluciones de peróxido de hidrógeno. Este procedimiento de blanqueado se aplica típicamente a temperaturas altas, es decir 80 a 100°C. Controlar la descomposición del peróxido por los metales trazas es fundamental para aplicar con éxito el peróxido de hidrógeno. Frecuentemente pueden aplicarse silicatos de Mg o agentes secuestrantes tales como EDTA o fosfonatos análogos para reducir la descomposición.

25

Los anteriores tipos de disoluciones blanqueadoras y disoluciones de fregado cáusticas pueden causar reblandecimiento de la fibra de algodón por la oxidación que se produce en presencia del álcali caliente o por la acción incontrolada de las disoluciones de hipoclorito durante el procedimiento de blanqueado. También se sabe que el peróxido de hidrógeno da lugar a fuerzas reducidas de la fibra del algodón, especialmente cuando se aplica sin el secuestro o la estabilización adecuada de los iones de metales de transición. También puede producirse reblandecimiento durante los fregados ácidos por el ataque del ácido en la fibra de algodón con la formación de hidrocélulosa.

30

La celulosa purificada para la producción del rayón proviene generalmente de la pasta de madera especialmente procesada. A veces se la denomina "celulosa disolvente" o "pasta disolvente" para distinguirla de las pastas de inferior calidad usadas para la fabricación de papel y otros propósitos. La celulosa disolvente se caracteriza por un alto contenido de celulosa, es decir, está compuesta por moléculas de cadena larga, relativamente libres de lignina y hemiacelulosas, o de otros hidrocarburos de cadena corta. Una fibra manufacturada compuesta por celulosa regenerada, en la que los sustituyentes han reemplazado no más del 15% de los hidrógenos de los grupos hidroxilo.

35

La pasta de madera producida para la fabricación de papel contiene la mayor parte de la lignina originalmente presente y posteriormente se denomina pasta mecánica o se ha deslignificado principalmente, como en la pasta química. La pasta mecánica se utiliza por ejemplo para el papel de prensa y es frecuentemente más amarillo que el papel producido a partir de la pasta química (tal como para el papel de copias o el papel para impresión de libros). Además, el papel producido a partir de la pasta mecánica es propenso a amarillear por la oxidación inducida por la luz o la temperatura. Mientras que para la producción de la pasta mecánica se aplican procedimientos de blanqueado suaves, para producir la pasta química que tiene una alta blancura, se aplican diversos procedimientos de blanqueado y deslignificado. Los blanqueados que se aplican ampliamente incluyen el cloro elemental, el dióxido de cloro, el peróxido de hidrógeno y el ozono.

45

Mientras que, tanto para el blanqueado textil como para el blanqueado de pasta de madera, los blanqueados basados en cloro son los más eficaces, existe una necesidad de aplicar blanqueados basados en oxígeno por razones ambientales. El peróxido de hidrógeno es un buen agente blanqueador, sin embargo, es necesario aplicarlo a temperaturas altas y durante tiempos de reacción prolongados. Para la industria es deseable poder aplicar el peróxido de hidrógeno a temperaturas más bajas y durante tiempos de reacción más cortos que en los procedimientos actuales.

50

Las moléculas macrocíclicas triazacíclicas se han conocido durante varias décadas, y su química de formación de complejos con una gran diversidad de iones de metales se ha estudiado rigurosamente. Las moléculas azacíclicas frecuentemente dan lugar a complejos con estabilidad termodinámica y cinética mejorada con respecto a la disociación de los iones de metales, comparado con sus análogos de cadena abierta.

55

El documento EP 0458397 divulga el uso de complejos de manganeso 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me₃-TACN) como catalizadores de blanqueado y oxidación y su uso para procedimientos de blanqueado de papel/pasta y blanqueado de textiles. El 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me₃-TACN) se ha utilizado en el lavado de vajilla

60

65

para los lavavajillas automáticos, SUN™, y también se ha utilizado en una composición detergente para el lavado de ropa, OMO™ Power. El ligando (Me₃-TACN) se utiliza en la forma de su complejo del metal de transición manganeso, teniendo el complejo un contraión que evita la delicuescencia del complejo.

5 La Solicitud de Estados Unidos 2001/0025695A1, Patt y col., divulga el uso de sales PF₆⁻ de 1,2-bis-(4,7-dimetil-1,4,7-triazaciclonon-1-il)-etano y Me₃-TACN (Me₄-DTNE).

Las Patentes de Estados Unidos 5.516.738 y 5.329.024, Jureller y col., divulgan el uso de sales perclorato de manganeso Me₃-TACN para epoxidar olefinas. La Patente de Estados Unidos 5.516.738 también divulga el uso del
10 ligando Me₃-TACN libre junto con cloruro de manganeso en la epoxidación de olefinas.

El documento WO 2000/088063, de Lonza AG, divulga un procedimiento para la producción de cetonas usando sales PF₆⁻ de manganeso Me₃-TACN.

15 La Solicitud de Estados Unidos 2002/010120 divulga el blanqueado de sustratos en un medio acuoso, comprendiendo el medio acuoso un catalizador de metal de transición y peróxido de hidrógeno.

Resumen de la invención

20 En un aspecto de la presente invención se proporciona un procedimiento para el blanqueado industrial de un sustrato, comprendiendo el procedimiento someter el sustrato en un medio acuoso, comprendiendo el medio acuoso:

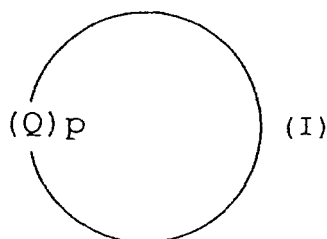
desde 0,1 hasta 100 micromolar de un catalizador de metal de transición preformado;

25 desde 0,01 hasta 10 g/l de un secuestrante de aminocarboxilato o su sal de metal alcalino/alcalinotérreo; y,

peróxido de hidrógeno desde 5 hasta 1500 mM,

30 en el que el medio acuoso está tamponado con un tampón seleccionado del grupo constituido por un tampón de carbonato que tiene un pH en el intervalo de 7,5 a 9,5 y un tampón de borato que tiene un pH en el intervalo de 9 a 10,3 y en el que la sal preformada del catalizador de metal de transición es un complejo mononuclear o dinuclear de un catalizador de metal de transición Mn II-V, el ligando del catalizador de metal de transición de fórmula (I):

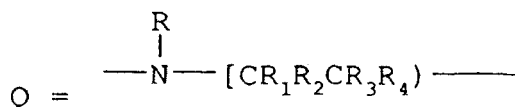
35



40

45 en la que:

50



p es 3;

55 R se selecciona independientemente de: hidrógeno, alquilo C₁-C₆, C₂OH, C₁COOH y piridin-2-ilmetilo o uno de los R está unido al N de otro Q a través de un puente de etileno;

R₁, R₂, R₃ y R₄ se seleccionan independientemente de: H, alquilo C₁-C₄ y alquilhidroxi C₁-C₄.

60 El término C₂OH es uno en el que -alquil-C₂-OH es tal que el alquilo C₂ puede llevar otros grupos. Resulta de preferencia que el alquilo C₂ esté insustituido, es decir, que lleve solamente átomos de hidrógeno.

El término C₁COOH es uno en el que -alquilC₁-COOH es tal que el alquilo C₁ puede llevar otros grupos. Resulta de preferencia que el alquilo C₁ esté insustituido, es decir, que lleve solamente átomos de hidrógeno.

65 La presente invención se extiende a un producto tratado con el procedimiento de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

El procedimiento es particularmente aplicable al blanqueado de algodón, pasta de madera, lanas, rayón y otros materiales proteicos y de celulosa. Se encuentra particular utilidad cuando se utiliza el algodón como el sustrato. La presente invención es aplicable a procedimiento discontinuo o a un procedimiento continuo. En un procedimiento discontinuo, el material se coloca en un recipiente al inicio y se retira al final del proceso. En un procedimiento continuo, el material pasa por el proceso y sale del mismo durante el tiempo en que transcurre el procedimiento.

Condiciones óptimas del procedimiento

El procedimiento comprende diversas condiciones que se han optimizado para proporcionar las ventajas de la presente invención. A continuación se detallan los aspectos de preferencia de los números enteros de los procedimientos para proporcionar un buen blanqueado mientras se mantiene una integridad aceptable del sustrato. La relación del licor al sustrato está de preferencia en el intervalo de 50/1 a 0,8/1 y depende de si el procedimiento es un procedimiento discontinuo o un procedimiento continuo.

Peróxido de hidrógeno

Puede añadirse peróxido de hidrógeno como un líquido (típicamente en agua al 50%), o como sales peroxi, tales como monohidrato del perborato, tetrahidrato del perborato, percarbonato, perfosfato, etc. Por razones de coste se prefiere el peróxido de hidrógeno líquido.

La concentración de preferencia del peróxido de hidrógeno depende de si el procedimiento es un procedimiento discontinuo o un procedimiento continuo. La razón de esta variación es porque la relación del licor al sustrato varía dependiendo del procedimiento. En un procedimiento discontinuo la relación del licor al sustrato es más alta, por ejemplo 10:1, que en un procedimiento continuo, por ejemplo 1:1.

En un procedimiento discontinuo la concentración de preferencia del peróxido de hidrógeno está en el intervalo de 5 a 150 mM.

En un procedimiento continuo la concentración de preferencia del peróxido de hidrógeno está en el intervalo de 100 mM a 1,5 M, un intervalo de más preferencia es de 100 mM a 1 M.

Secuestrante

El secuestrante usado en la etapa de blanqueado es un secuestrante de aminocarboxilato o mezclas de los mismos. Los siguientes son ejemplos de preferencias de secuestrantes de aminocarboxilato: ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), ácido N-hidroxietilendiaminotetraacético (HEDTA), ácido nitrilotriacético (NTA), ácido N-hidroxietilaminodiacético, ácido dietilentriaminopentaacético (DTPA), ácido metilglicinodiacético (MGDA) y ácido alanina-N,N-diacético. Un secuestrante de aminocarboxilato de más preferencia es el ácido dietilentriaminopentaacético (DTPA).

La concentración de más preferencia de secuestrante de aminocarboxilato usado en el procedimiento es de 0,05 a 5 g/l, de mayor preferencia de 0,1 a 2 g/l.

Tampón

Durante el procedimiento de blanqueado la disolución acuosa está tamponada. El tampón es un tampón de carbonato o de borato. El intervalo de pH de más preferencia para un tampón de carbonato está entre 8,0 y 9,0. El nivel de preferencia de carbonato es desde 0,3 hasta 8 g/l. El intervalo de pH de más preferencia para un tampón de borato está entre 9,3 y 10,0. El nivel de preferencia de borato es desde 0,5 hasta 5 g/l, siendo de más preferencia desde 1 hasta 3 g/l. En algunos casos el perborato o el percarbonato pueden contribuir al sistema de tampón.

Catalizador de metal de transición

El documento EP 0458397 divulga el uso de complejos de manganeso 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me₃-TACN) como catalizadores de blanqueado y oxidación y su uso para procedimientos de blanqueado de papel/pasta y blanqueado de textiles. El 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me₃-TACN) se ha utilizado en el lavado de vajilla para los lavavajillas automáticos, SUNTM, y también se ha utilizado en una composición detergente para el lavado de ropa, OMOTM Power. El ligando (Me₃-TACN) se utiliza en la forma de su complejo del metal de transición manganeso, teniendo el complejo un contraión que evita la deliquesencia del complejo. El contraión para los productos comercializados que contienen manganeso Me₃-TACN es PF₆⁻. La sal PF₆⁻ de Me₃-TACN tiene una solubilidad en agua de 10,8 gramos por litro a 20°C. Además, el contraión perclorato (ClO₄⁻) es aceptable desde este punto de vista por su capacidad para proporcionar un manganeso Me₃-TACN que no absorbe apreciablemente agua. Sin embargo, por las potenciales características explosivas de los complejos de perclorato y metales de transición, los compuestos que contienen perclorato no son de preferencia. Se hace referencia a la Patente de Estados Unidos 5.256.779 y al documento EP 458397, ambos a nombre de UNILEVER. Una ventaja de los contraiones PF₆⁻ o ClO₄⁻ para el complejo manganeso Me₃-TACN es que el complejo puede purificarse fácilmente por cristalización y recristalización desde agua. Además, estas sales no deliquescentes permiten el procesamiento, por ejemplo, triturado de los cristales y almacenamiento de

ES 2 323 554 T3

un producto que contiene manganeso $\text{Me}_3\text{-TACN}$. Además, estos aniones proporcionan complejos de metales estables en almacenamiento. Para facilidad de la síntesis de manganeso $\text{Me}_3\text{-TACN}$ se utilizan contraiones solubles en agua altamente delicuescentes, pero estos contraiones se reemplazan con contraiones no delicuescentes, mucho menos solubles en agua al final de la síntesis. Durante este intercambio de contraiones y la purificación por cristalización tiene lugar una pérdida de producto. Una desventaja de usar PF_6^- como contraión es su coste significativamente más alto cuando se compara con otros aniones altamente solubles.

Mientras que el catalizador de metal de transición de manganeso usado puede ser no delicuescente al usar contraiones tales como PF_6^- o ClO_4^- , para los sustratos industriales es de preferencia que el complejo del metal de transición sea soluble en agua. Resulta de preferencia que el metal de transición preformado esté en la forma de una sal tal que tenga una solubilidad en agua de al menos 50 g/l a 20°C. Las sales de preferencias son las de cloruro, acetato, sulfato y nitrato.

La concentración de más preferencia del catalizador del metal de transición preformado usado en el procedimiento es desde 0,3 hasta 50 micromolar. El catalizador del metal de transición preformado puede añadirse en un lote, en adiciones múltiples o como un flujo continuo. El uso de un flujo continuo es particularmente aplicable para los procedimientos continuos.

Tensioactivo

Es de preferencia que el procedimiento de blanqueado, en particular usado para el tratamiento del algodón, se lleve a cabo en presencia de un tensioactivo. El uso de tensioactivos, por ejemplo, ayuda a eliminar los materiales cerosos que se encuentran en el algodón. Para los sustratos originados de la pasta de madera, no se encuentran sustratos hidrófobos y por consiguiente, la necesidad de tensioactivos en el proceso del tratamiento no es tan de preferencia. En este aspecto, es de preferencia que esté presente un tensioactivo en el intervalo de 0,1 a 20 g/l, de preferencia de 0,5 a 10 g/l. Resulta de preferencia que el tensioactivo sea un tensioactivo noiónico y de más preferencia biodegradable.

Pretratamiento

La etapa de pretratamiento no es esencial dependiendo de la condición del sustrato a blanquear. Según calidad de, por ejemplo, el algodón crudo usado y la calidad requerida del algodón blanqueado. Un experto en la técnica podrá determinar la necesidad de etapas de pretratamiento para reducir en la siguiente etapa de blanqueado las cantidades de productos químicos para lograr la blancura y la calidad deseadas.

Es de preferencia que tras el pretratamiento, ácido o básico, el sustrato se lave con agua limpia. El agua es de preferencia desmineralizada o contiene una pequeña cantidad de secuestrante.

El pretratamiento puede ser el de una etapa de pretratamiento básico o ácido. Resulta de preferencia que la etapa de pretratamiento sea básica.

Cuando se aplican lotes de algodón crudo particularmente pobres (basado en una baja blancura (inferior a 12 unidades Berger) o aspecto (con muchas cáscaras, de aspecto graso), el experto reconocerá la necesidad de pretratar este material de algodón usando un procedimiento de pretratamiento ácido o alcalino.

El fregado se lleva a cabo saturando la fibra de algodón con una disolución de soda cáustica (hidróxido de sodio). Se deja que la disolución alcalina permanezca en la fibra a temperaturas elevadas para aumentar la velocidad de las reacciones químicas. Durante este tiempo se saponifican los aceites y las ceras naturales (se convierten en jabones), se ablanda la materia de la planta, se suspenden las pectinas y otros materiales no celulósicos de manera que pueden eliminarse por medio de lavados. Después de una cantidad de tiempo predeterminada para permitir el fregado completo, el álcali, las ceras saponificadas y los materiales suspendidos se eliminan por medio de aclarado con agua.

El pretratamiento puede ser básico o ácido como se describe a continuación.

a) Pretratamiento básico

Este tratamiento está constituido por el pretratamiento del sustrato con una disolución acuosa básica. La disolución acuosa es de preferencia la de un hidróxido de metal alcalino o alcalinotérreo. Los hidróxidos de preferencias son los hidróxidos de sodio y de potasio; la disolución de más preferencia es la de hidróxido de sodio.

La disolución acuosa básica tiene de preferencia un pH en el intervalo de 9 a 13, de preferencia entre 10 y 12. Resulta de preferencia que el pretratamiento básico comprenda un tensioactivo. En este aspecto, resulta de preferencia que esté presente un tensioactivo en el intervalo de 0,1 a 20 g/l, de preferencia de 0,5 a 10 g/l, en la disolución acuosa básica. Es de preferencia que el tensioactivo sea un tensioactivo noiónico y de más preferencia biodegradable.

La disolución acuosa básica usada en la etapa de pretratamiento puede comprender opcionalmente un secuestrante.

ES 2 323 554 T3

b) *Pretratamiento ácido*

Este tratamiento está constituido por el pretratamiento del sustrato con una disolución acuosa ácida. La disolución acuosa ácida es de preferencia la de ácido sulfúrico o clorhídrico. La solución acuosa ácida tiene de preferencia un pH en el intervalo de 2 a 6, de preferencia entre 2 y 5. Es de preferencia que el pretratamiento ácido comprenda un tensioactivo.

En este aspecto, resulta de preferencia que esté presente un tensioactivo en el intervalo de 0,1 a 20 g/l, de preferencia de 0,5 a 10 g/l, en la disolución acuosa ácida. Es de preferencia que el tensioactivo sea un tensioactivo no iónico y de más preferencia biodegradable.

Resulta de preferencia que la disolución acuosa ácida también comprenda un secuestrante de metales de transición. El secuestrante puede ser el de un secuestrante de aminocarboxilato, EDDS, uno que se comercializa bajo el nombre de Dequest™. El secuestrante usado es de preferencia un oxalato, aplicado de preferencia como ácido oxálico. El secuestrante usado en la disolución acuosa ácida está de preferencia en el intervalo entre 0,5 y 5 g/l.

Parte experimental

Se trató el algodón crudo con un valor de blancura de Berger de 5,5 +/- 1,0 de la siguiente manera: se sumergieron 20 gramos del algodón en pequeños recipientes con 20 ml de una disolución (relación de tela/licor de 1/10) que contenía 30 microM de $[\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{Me}_3\text{-TACN})_2] (\text{PF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, H_2O_2 al 2,3% (igual a 6,66 ml (al 35%)/l; p/p con respecto al algodón), H5-DTPA (ex Akzo-Nobel; nombre comercial Dissolvine D50; la pureza es del 50%) 0,4 g/l, Na-bórax 2,25 g/l (Merck; tetraborato disódico decahidratado al 99% (381,37 g/mol)); el valor del pH se ajustó al nivel deseado, Sandoclean PCJ (ex Clariant) 1 g/l.

De manera similar, se realizaron los experimentos usando el tampón de carbonato (carbonato de sodio 5 g/l; pm = 106). El orden de adición de los productos químicos fue: agua - tampón - Sandoclean - DTPA - peróxido de hidrógeno - $[\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{Me}_3\text{-TACN})_2] (\text{PF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Se calentaron las mezclas a 65°C y se agitaron continuamente. Cada experimento se repitió 3 veces. Las muestras de tela de algodón se aclararon con 2 a 3 litros de agua desmineralizada caliente (80°C), a continuación se lavaron con cantidades copiosas de agua desmineralizada y posteriormente se secaron en una secadora centrífuga (3 minutos) y se secaron durante la noche bajo condiciones ambientales. A continuación se midieron las telas usando un espectrofotómetro CM-3700d de Minolta, usando valores de L, a, b que se convierten a valores de blancura de Berger.

Los niveles de catalizador, borato o pH se ajustaron a los niveles deseados en cada experimento. Se realizaron otros experimentos usando el tampón de carbonato (Na_2CO_3 5 g/l).

Los valores de blancura se expresan en unidades de Berger. El fórmula de blancura de Berger se da a continuación:

$$W_{\text{berger}} = Y + a \cdot Z - b \cdot X, \quad \text{donde } a = 3,448 \text{ y } b = 3,904.$$

Los valores X, Y, Z son las coordenadas del punto acromático.

Se alcanzó blancura alta pretratando el algodón primero a 60°C durante 30 minutos (relación de tela/licor de 1/10). Se usaron tres procedimientos de pretratamiento diferentes como se detalla a continuación.

1. El pretratamiento con DTPA 1 g/l, Sandoclean PCJ 0,5 g/l y ácido oxálico 3 g/l a un pH de 2,2 proporciona un Wb de 21.

2. El pretratamiento con DTPA 1 g/l, Sandoclean PCJ 0,5 g/l a un pH de 11 proporciona un Wb de 25.

3. El pretratamiento con Sandoclean PCJ 0,5 g/l a un pH de 11 proporciona un Wb de 25.

Después del pretratamiento se aclaró el algodón 4 veces con agua desmineralizada y a continuación se secó por centrifugado durante 3 minutos en una secadora centrífuga, posteriormente se secaron las telas durante la noche a temperatura ambiente.

Después del pretratamiento se aclararon las muestras de tela de algodón con 2 a 3 litros de agua desmineralizada caliente (80°C), a continuación se lavaron con cantidades copiosas de agua desmineralizada y posteriormente se secaron en una secadora centrífuga (3 minutos) y se secaron durante la noche bajo condiciones ambientales.

Serie de experimentos 1

La tabla 1 muestra los resultados del blanqueado obtenido usando el algodón pretratado (procedimiento de pretratamiento: 60°C/30 minutos, pH 11, usando DTPA 1 g/l, Sandoclean PCJ (ex Clariant) 0,5 g/l), que a continuación se blanquea durante 60 minutos a 65°C usando DTPA 0,2 g/l, Sandoclean PCJ (ex Clariant) 2 g/l, Na-bórax 2,25 g/l (pH variable), H_2O_2 al 2,3% (p/p con respecto al algodón) y 30 μM de $[\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{Me}_3\text{-TACN})_2] (\text{PF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

ES 2 323 554 T3

TABLA 1

Resultados de blancura (Berger) obtenidos usando $[Mn_2O_3(Me_3-TACN)_2] (PF_6)_2 \cdot H_2O$ en tampón de borato con DTPA

5

pH	Wb	DE
9	64,3	0,0
9,25	66,9	0,9
9,5	68,6	0,9
9,75	69,3	0,3
10	69,3	0,6
10,25	68,9	1,6
10,5	67,2	1,6

10

15

20

Los resultados mostrados en la Tabla 1 indican que el intervalo óptimo de pH usando el tampón de borato se obtendrá entre pH 9,5 y 10.

25

DS = Desviación estándar

30

Serie de experimentos 2

Tabla 2 muestra los resultados del blanqueado obtenido usando el algodón sin tratar (blancura de Berger 5) que se blanqueó durante 60 minutos a 65°C usando DTPA 0,2 g/l, Sandoclean PCJ (ex Clariant) 1 g/l, carbonato de Na 5 g/l (pH variable), H₂O₂ al 2,3% (p/p con respecto al algodón) y 20 μM de $[Mn_2O_3(Me_3-TACN)_2] (PF_6)_2 \cdot H_2O$.

35

TABLA 2

Resultados de blancura (Berger) obtenidos usando $[Mn_2O_3(Me_3-TACN)_2] (PF_6)_2 \cdot H_2O$ en tampón de carbonato con DTPA

40

pH inicial	Wb	DE
7,07	52,2	0,7
7,47	52,4	0,1
7,95	54,3	0,5
8,5	54,4	0,7
8,96	54,4	0,1
9,53	52,1	1,0
9,76	48,1	1,8
10,06	47,3	0,4
10,27	47,1	0,5
10,56	47,3	0,2
10,72	45,5	0,1
10,98	46,0	0,6
11,55	39,3	0,4

45

50

55

60

65

ES 2 323 554 T3

Los resultados mostrados en la Tabla 2 indican que el intervalo óptimo de pH usando el tampón de carbonato se obtendrá entre pH 8 y 9.

5 Serie de experimentos 3

La Tabla 3 muestra los resultados del blanqueado obtenido usando el algodón pretratado (procedimiento de pre-tratamiento: 60°C/30 minutos, pH 11, usando DTPA 1 g/l, Sandoclean PCJ (ex Clariant) 0,5 g/l), que a continuación se blanquea durante 60 minutos a 65°C usando 0,2 g/l de cada secuestrante, Sandoclean 2 g/l, Na-bórax 2,25 g/l (pH 9,75), H₂O₂ al 2,3% (p/p con respecto al algodón) y 30 μM de [Mn₂O₃(Me₃-TACN)₂] (PF₆)₂.H₂O.

TABLA 3

Resultados de blancura (Berger) obtenidos usando [Mn₂O₃(Me₃-TACN)₂] (PF₆)₂.H₂O en tampón de borato con diferentes secuestrantes

Secuestrante	Wb	DE
EDDS	45,5	0,5
Dequest 2047	50,9	0,1
Dequest 2066	57,8	0,4
MgSO ₄ + DTPA	65,8	0,2
DTPA	67,5	1,0

Los resultados mostrados en la Tabla 3 muestran que el mejor secuestrante identificado es DTPA.

Serie de experimentos 4

La Tabla 4 muestra los resultados del blanqueado obtenido usando el algodón sin tratar (blancura de Berger 5) que se blanqueó durante 60 minutos a 70°C usando DTPA 0, 0,1 ó 0,2 g/l, Sandoclean PCJ (Clariant) 1 g/l, carbonato de Na 4,7 g/l (pH 9,75 y 10), H₂O₂ al 2,3% (p/p con respecto al algodón) y 20 μM de [Mn₂O₃(Me₃-TACN)₂] (PF₆)₂.H₂O.

TABLA 4

Resultados de blancura (Berger) obtenidos usando [Mn₂O₃(Me₃-TACN)₂] (PF₆)₂.H₂O en tampón de borato con DTPA 0, 0,1 ó 0,2 g/l

T 70 °C	pH 9,75		pH 10	
	WB	DE	WB	DE
sin DTPA	42,8	0,8		
DTPA 0,1 g/l	54,0	0,9	48,6	1,4
DTPA 0,2 g/l	55,0		54,1	1,0

Los resultados mostrados en la Tabla 4 muestran que ya la presencia de niveles bajos de DTPA mejora el rendimiento del blanqueado comparado con la referencia que no contiene DPTA.

ES 2 323 554 T3

REIVINDICACIONES

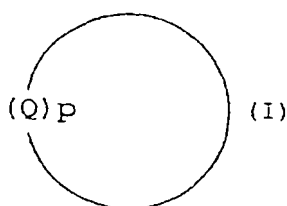
1. Un procedimiento para blanqueado industrial de un sustrato, comprendiendo el procedimiento someter el sustrato a un medio acuoso, comprendiendo el medio acuoso:

desde 0,1 hasta 100 micromolar de un catalizador de metal de transición preformado; y

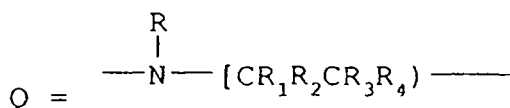
desde 0,01 hasta 10 g/l de un secuestrante de aminocarboxilato o su sal de metal alcalino/alcalinotérreo; y,

peróxido de hidrógeno desde 5 hasta 1500 mM,

en el que el medio acuoso está tamponado con un tampón seleccionado del grupo constituido por un tampón de carbonato que tiene un pH en el intervalo de 7,5 a 9,5 y un tampón de borato que tiene un pH en el intervalo de 9 a 10,3 y en el que la sal preformada del catalizador de metal de transición es un complejo mononuclear o dinuclear de un catalizador de metal de transición Mn II-V, el ligando del catalizador de metal de transición de fórmula (I):



en la que:



p es 3;

R se selecciona independientemente de: hidrógeno, alquilo C₁-C₆, C₂OH, C₁COOH y piridin-2-ilmetilo o uno de los R está unido al N de otro Q a través de un puente de etileno;

R₁, R₂, R₃ y R₄ se seleccionan independientemente de: H, alquilo C₁-C₄ y alquilhidroxi C₁-C₄.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que R se selecciona independientemente de: hidrógeno, CH₃, C₂H₅, CH₂CH₂OH y CH₂COOH.

3. Un procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que R, R₁, R₂, R₃ y R₄ se seleccionan independientemente de: H y Me.

4. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador deriva de un ligando seleccionado del grupo constituido por 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazacilononano (Me₃-TACN) y 1,2-bis-(4,7-dimetil-1,4,7-triazacilonon-1-il)-etano (Me₄-DTNE).

5. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la sal del catalizador de metal de transición preformado tiene una solubilidad en agua de al menos 50 g/l a 20°C.

6. Un procedimiento según la reivindicación 5, en el que la sal es la seleccionada del grupo constituido por cloruro, acetato, sulfato y nitrato.

7. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el secuestrante de aminocarboxilato se selecciona del grupo constituido por: ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), ácido N-hidroxi-etilendiaminotetraacético (HEDTA), ácido nitrilotriacético (NTA), ácido N-hidroxi-etilaminodiacético, ácido dietil-triaminopentaacético (DTPA), ácido metilglicinodiacético (MGDA) y ácido alanina-N,N-diacético.

8. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el medio acuoso comprende entre 0,1 y 20 g/l de tensioactivo no iónico.

ES 2 323 554 T3

9. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el sustrato se ha sometido a una etapa de pretratamiento seleccionada del grupo constituido por:

5 a) tratamiento con una disolución acuosa básica, teniendo la disolución acuosa básica un pH en el intervalo de 9 a 13 y b) tratamiento con disolución acuosa ácida, teniendo la disolución acuosa ácida un pH en el intervalo de 2 a 6.

10. Un procedimiento según la reivindicación 9, en el que la disolución acuosa básica o la disolución acuosa ácida comprende un tensioactivo, estando presente el tensioactivo en el intervalo de 0,1 a 20 g/l.

10 11. Un procedimiento según la reivindicación 10, en el que el tensioactivo es un tensioactivo noiónico.

12. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el procedimiento es un proceso continuo y la concentración de peróxido de hidrógeno está en el intervalo de 100 mM a 1,5 M.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65