

(11) *Número de Publicação:* PT 585038 E

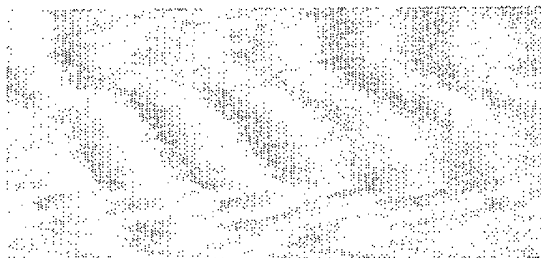
(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6)
C11D003/08 A C11D003/39 B
D06L003/02 B C11D007/14 B

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) <i>Data de depósito:</i> 1993.08.18	(73) <i>Titular(es):</i> CROSFIELD LIMITED BANK QUAY WARRINGTON WA5 1AB GB
(30) <i>Prioridade:</i> 1992.08.28 EP 92307886	
(43) <i>Data de publicação do pedido:</i> 1994.03.02	(72) <i>Inventor(es):</i> DEREK ALDCROFT CHARLOTTE RUTH OWEN GB GB
(45) <i>Data e BPI da concessão:</i> 2000.07.26	(74) <i>Mandatário(s):</i> JOSÉ LUÍS FAZENDA ARNAUT DUARTE RUA DO PATROCÍNIO, 94 1350 LISBOA PT

(54) *Epígrafe:* SOLUÇÃO DE SILÍCA CONTENDO ALCALI.

(57) *Resumo:*



DESCRIÇÃO

"SOLUÇÃO DE SILÍCA CONTENDO ALCALI"Âmbito da Invenção

A presente invenção refere-se a uma solução de sílica contendo alcali e contendo um sequestrante orgânico de cálcio para a produção de um banho de branqueamento contendo a referida solução de sílica e a um processo para o branqueamento de têxteis por peróxido de hidrogénio em meio alcalino.

Antecedentes da Invenção

Os silicatos estão bem caracterizados na literatura, por exemplo em "The Chemistry of Silica" de R.K. Iler (publicado por Wiley Interscience 1979) possuindo muitas formas, dependendo do catião associado ao silicato, da razão entre o óxido do metal desse catião e a quantidade de dióxido de silício na solução e a concentração de sólidos totais. Licores de silicatos são utilizados como adesivos vedantes, revestimentos protectores, aglomerantes e também para sistemas de estabilização no branqueamento de têxteis por peróxido de hidrogénio, por exemplo algodão e poliéster/algodão (ver "The Encyclopedia of organic Chemistry", Kirk Othmer, 3ª Edição, Supplement Vol.3, 1979, páginas 877 e 949).

Enquanto silicatos contendo ou óxido de potássio ou óxido de sódio, normalmente designados por silicato de potássio ou silicato de sódio, são reconhecidos como constituindo o melhor sistema estabilizador para o branqueamento de algodão e poliéster/algodão (tecidos brancos) por peróxido de hidrogénio

f. L. A.

em meio alcalino, isto é, a reacção do silicato solúvel prolonga a acção do peróxido de hidrogénio no banho de branqueamento, as desvantagens da utilização do silicato estão bem documentadas.

Normalmente numa fábrica de tecidos que efectua o branqueamento em contínuo de tecidos brancos através de peróxido de hidrogénio em meio alcalino, numa operação de passo único, no qual se utiliza silicato de sódio como estabilizador de branqueamento, ocorrem os seguintes problemas:

- Formam-se incrustações de depósitos de silicatos na maquinaria originando uma distorção do tecido e impedindo uma passagem fácil do tecido pelo equipamento;
- O aumento dos depósitos de silicatos no interior dos permutadores de calor diminui a sua eficiência para o pré-aquecimento da água de alimentação;
- Resíduos à base de silicato depositam-se nos tecidos brancos durante o branqueamento resultando daí aspereza ao toque, "toque", do material branqueado, propriedades de elevada fricção nos fios e fibras resultando daí uma fraca aptidão para a costura e um tingimento com falhas;
- Fraca capacidade de enxaguamento necessitando-se grandes volumes de água para remover esses resíduos dos tecidos.

Como consequência a fábrica de têxteis que utiliza silicato de sódio para estabilizar um processo de branqueamento por peróxido de hidrogénio em meio alcalino adiciona normalmente ao banho de branqueamento produtos químicos de

acondicionamento para minimizar esses efeitos prejudiciais, aumentando, no entanto, a complexidade do processo.

Produtos químicos de acondicionamento normalmente utilizados são ácidos orgânicos sequestrantes de cálcio, agentes de acondicionamento de fibra e adjuvantes anti-redeposição. Incluindo o sistema de branqueamento isto pode significar que se tem até seis caudais de químicos a entrar no banho de branqueamento que necessitam de ser cuidadosamente quantificados, cada um possuindo uma determinada reactividade, pH e concentração.

Além disso esses produtos químicos podem facilmente reagir uns com os outros neutralizando a sua acção de acondicionamento. A sua propensão para interagir irá aumentar se a homogeneização é fraca e, no banho de branqueamento, a única perturbação é a do tecido a passar pela área de tratamento. Assim a fábrica de têxteis utiliza concentrações mais elevadas para os químicos de acondicionamento, em particular dos ácidos orgânicos sequestrantes. Adicionalmente a fraca homogeneização no banho de branqueamento pode resultar numa destabilização da solução de silicato através do caudal ácido do peróxido de hidrogénio.

Uma simplificação da complexidade do processo de branqueamento por peróxido de hidrogénio em meio alcalino fornece à fábrica de têxteis vantagens comerciais suplementares através da redução do controle de inventário, isto é, uma menor quantidade de produtos químicos têm que ser adquiridos e armazenados, elimina-se também a necessidade de equipamento dispendioso para a quantificação rigorosa do doseamento dos ácidos orgânicos sequestrantes de cálcio para o banho de branqueamento.

Técnica anterior

A utilização de silicato de sódio com um rácio de massa de $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$ de 1,0 a 2,5, em combinação com um sal de magnésio e um fosfato de um metal alcalino, para a estabilização das soluções de peróxido adequadas para o branqueio de tecidos de algodão é revelada na US-A-2,837,459 (Pennalt Chemicals Corp.). Na US-A-3,391,594, (Pennalt Chemicals Corp.) o rácio $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$ da solução de silicato é inferior a 1,0 em relação ao ortossilicato mas, novamente, a presença de um sal de magnésio, neste caso polifosfato de magnésio, é considerado essencial para se obter a necessária eficiência de branqueamento.

O óxido de metal associado ao silicato é normalmente o Na_2O . No entanto, na US-A-4,337,060 (Villar Inc.) revela-se que também se podem utilizar os silicatos de potássio e, de facto, melhoram-se algumas propriedades, descrevendo-se uma melhor manuseabilidade do tecido e a eliminação de depósitos. A US-A-4,384,970 (L'Air Liquide) revela um melhor desempenho na estabilização de sistemas de branqueamento por peróxido através da utilização de silicato de magnésio coloidal em conjunção com o ácido dietilenotriamino-pentacético (D.T.P.A.) e o ácido dietileno-triamino-pentametileno-fosfónico (D.T.P.M.P.).

Outros ácidos orgânicos e sequestrantes de cálcio que são vantajosos para o processo de branqueamento por peróxido de hidrogénio em meio alcalino incluem o ácido poli-alfahidróxi ou o ácido alcóxiacrílico, o homopolímero do ácido (met)acrílico ou o copolímero do ácido acrílico com o ácido metacrílico, (met)acrílamida, (met)acrilonitrilo, ésteres de (met)acrilato ou outros ácidos mono ou dicarboxílicos etilenicamente insaturados, e/ou o copolímero de ácido maleico com estireno, como descrito na DE-A-3,423,452 (Sandoz). Em particular é

f. L. A.

revelado que esses ácidos orgânicos evitam a utilização de silicatos alcalinos como estabilizadores.

A DE-A-2147300 revela composições para purificadores líquidos que exibem propriedades estáveis de um líquido aquoso homogêneo de fase única e que compreendem uma mistura aquosa de 21 a 28% de massa de silicato de sódio no qual a razão de massa de $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ está na gama entre 0,5:1 a 1:1 e 4 a 7 % de massa de nitriloacetato trissódico ou tripotássico.

A EP-A-0407626 revela um produto de limpeza líquido contendo (A) 5 a 60% de massa de carbonato de potássio, (B) 1 a 40% de massa de um silicato alcalino com um rácio molar $\text{M}_2:\text{SiO}_2$ de 1:2 a 1:4 (onde M representa sódio ou potássio), (C) 1 a 39% de massa de um sal de sódio ou de potássio do ácido nitriloacético ou do ácido 1-hidróxi-1,1-difosfónico, (D) 1 a 20% de massa de um agente complexante polimérico e (E) 30 a 80% de massa de água (os constituintes (A) e (D) são calculados como substâncias anidras).

A FR-A-2643093 revela um melhor branqueamento de fibras celulósicas sob condições alcalinas utilizando um peróxido na presença de um silicato de um metal alcalino, contendo o banho de branqueamento ainda ácido amino-polifosfónico, mas estando isento de iões alcalino-terrosos. As formulações de branqueamento em % de massa (baseado na massa do material sólido) consistem em 1 a 15% de um silicato de um metal alcalino, 2 a 30% de ácido amino-polifosfónico, 10 a 15 de NaOH ou KOH e água para perfazer 100%.

A EP-A-0210952 revela o branqueamento de material fibroso contendo celulose, utilizando uma composição aquosa contendo (a) um ácido aminopoli(alquilenofosfónico), um ácido alcanopolifosfónico e/ou um sal de um metal alcalino de um

ácido poliaminocarboxílico, (b) um composto poli-OH, (c) um silicato de um metal alcalino, (d) um hidróxido de um metal alcalino, (e) um sal de Mg e (f) um sal de um metal alcalino de um ácido alquil-, aril-, ou alcanoaríl- disulfônico como dispersante aniônico.

Verificou-se agora que dentro de determinados limites de rários de massa para $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ e uma determinada gama de concentrações, soluções alcalinas de sílica podem ser compatibilizadas com a forma neutralizada dos ácidos orgânicos sequestrantes de cálcio. Demonstrou-se que essas soluções de sílica contendo alcalis podem ser utilizadas no processo de branqueamento por peróxido de sódio em meio alcalino de tecidos brancos, resultando num branqueamento equivalente ou melhor do que o obtido com uma solução de sílica normal, com um consumo semelhante de peróxido de hidrogénio e sem os efeitos prejudiciais normalmente associados ao silicato. Isso constitui outra vantagem resultante da utilização de um silicato modificado como estabilizador no branqueamento por peróxido de hidrogénio em meio alcalino de tecidos brancos. Resulta ainda uma redução da complexidade do controle do banho de branqueamento. Por exemplo, a adição de hidróxido de sódio pode ser significativamente reduzida, ou mesmo totalmente eliminada nalguns casos, e não é necessário adicionar separadamente um ácido orgânico sequestrante de cálcio ao banho de branqueamento.

Descrição Geral da Invenção

De acordo com um primeiro aspecto da presente invenção disponibiliza-se uma solução de sílica contendo alcali contendo 15 a 30% de massa de sílica, 10 a 25% de massa de óxido de sódio, 2 a 6% de massa de um ácido orgânico neutralizado sequestrante de cálcio, sob a forma do seu sal de sódio, sendo a razão de massa de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ da solução de sílica contendo

alcali de 1,2 a 2,0, perfazendo a sílica, o óxido de sódio e o sequestrante, sob a sua forma de sal de sódio, 40 a 55% de massa da solução.

Utilizando esses elevados teores de sólidos (sílica, óxido de sódio e a forma de sódio do ácido orgânico sequestrante de cálcio) a solução de sílica contendo alcali não é estável a rácios de massa de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ fora da gama reivindicada. Abaixo de uma razão de 1,2 o metassilicato cristaliza enquanto acima de uma razão de 2,0 as soluções concentradas de sílica contendo alcali e um sequestrante ácido orgânico sob a forma do seu sal de sódio gelificam instantaneamente quando são postos em contacto uns com os outros, mesmo quando se utiliza uma máquina de dispersão de elevado rendimento. Nalguns casos a solução de sílica contendo alcali e o sequestrante de cálcio estratificam após a sua geleificação inicial.

A forma sódica do ácido orgânico sequestrante de cálcio é, de preferência, seleccionada de um grupo constituído por derivados de ácidos amino-acéticos (alquilénicos inferiores), homopolímeros de ácido (met)acrílico, copolímeros de ácido acrílico com ácido metacrílico, (met)acrilamida ou (met)acrilatos e o copolímero de ácido maleico com o estireno ou um éster vinílico ou um éter de vinilo ou misturas dos compostos anteriores. Exemplos de ácidos amino-acéticos (alquilénicos inferiores) são o ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA), o ácido dietilenotriaminopentametileno-fosfónico (DTMP) e o ácido dietilenotriaminopentaacético (DTPA).

De acordo com um segundo aspecto da presente invenção disponibiliza-se uma formulação para um banho de branqueamento constituído por 5 a 25 g/litro de peróxido de hidrogénio, 5 a 25 g/litro de hidróxido de sódio e 5 a 50 g/litro de um agente estabilizador, sendo o agente estabilizador uma solução de

f l A

sílica contendo um composto alcalino contendo 15 a 30% de massa de sílica, 10 a 25% de massa de óxido de sódio, 2 a 6% de massa de um sequestrante de cálcio de um ácido orgânico neutralizado compatível, sob a forma do seu sal de sódio, sendo a razão de massa de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ da solução de sílica contendo um composto alcalino na gama entre 1,2 a 2,0 (de preferência entre 1,4 a 1,8) e perfazendo a sílica, o óxido de sódio e a forma do sal de sódio do sequestrante 40 a 55% de massa da solução.

De acordo com um terceiro aspecto da presente invenção disponibiliza-se um processo para o branqueamento de têxteis por peróxido de sódio em meio alcalino no qual se misturam:

- i) 5 a 25 g/litro de peróxido de hidrogénio,
- ii) 5 a 25 g/litro de hidróxido de sódio e
- iii) 5 a 25 g/litro de uma solução de sílica contendo um composto alcalino, constituída por 15 a 30% de massa de sílica, 10 a 25% de massa de óxido de sódio, 2 a 6% de massa de um sequestrante de cálcio de um ácido orgânico neutralizado compatível, sob a forma do seu sal de sódio, sendo a razão de massa de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ da solução de sílica contendo um composto alcalino na gama entre 1,2 a 2,0 (de preferência entre 1,4 a 1,8) e perfazendo a sílica, o óxido de sódio e a forma do sal de sódio do sequestrante 40 a 55% de massa da solução,

para se obter o banho de branqueamento, sendo o processo de branqueamento efectuado a uma temperatura entre 80 e 100 °C e a um pH entre 10,5 e 11,5, durante um período que varia entre 20 e 90 minutos.

Ensaaios

1. Branqueamento por peróxido de hidrogénio em meio alcalino

1.1 Determinação do grau de brancura

O licor de branqueamento é obtido ao colocar num copo de um litro 12 g de hidróxido de sódio (50% p/p NaOH), 23 g de solução de silicato, 70 g de peróxido de hidrogénio (35% H₂O₂), 6 g de um agente molhante (Crosprep WCW obtido de Crosfield Group - Textiles Chemicals Division - Inglaterra), diluindo com água entre cada adição, misturando muito bem e perfazendo até aos 1000 g com água. O tecido não branqueado (pesando aproximadamente 10 g) é depois introduzido totalmente no licor de branqueamento passando depois por uma calandra para retirar o líquido em excesso.

Essa operação é repetida pelo menos duas vezes para assegurar uma impregnação uniforme do tecido a 70%. O tecido é colocado num saco de plástico que é selado e colocado num vaporizador Werner Mathis durante 20 minutos a 100 °C. Imediatamente após o tratamento de vaporização, e enquanto o tecido ainda está "quente", este é lavado duas vezes com água a ferver para remover quaisquer materiais cirosos. Finalmente o tecido é lavado em água tépida (entre 50 e 60°C) e depois com água fria. Durante cada ciclo de lavagem o tecido é continuamente agitado na solução de lavagem. É depois seco num engomador e determina-se o grau de brancura através de um espectrómetro de reflectância Elrepho a um comprimento de onda de 460 nm após se ter calibrado o aparelho com óxido de magnésio.

1.2 Determinação da curva de decomposição do peróxido de hidrogénio

O licor de branqueamento é produzido de acordo com o método anterior. Pesam-se com rigor 6 peças de tecido com aproximadamente 10 g (peso X) e colocam-se de molho no licor de branqueamento. Passam-se as peças de tecido por uma calandra, repetindo-se as operações de colocação de molho e de espremer pelo menos duas

f L A

vezes de forma a garantir que o tecido impregne a 70% com o licor de branqueamento. As peças de tecido são pesadas (peso Y), colocadas e seladas individualmente em sacos de plástico. Colocam-se cinco dos sacos selados contendo o tecido sob ensaio num vaporizador Werner Mathis colocando o temporizador para intervalos de cinco minutos. A sexta peça de tecido é imediatamente cortada em secções mais pequenas e colocadas num recipiente cónico contendo 100 ml de uma solução aquosa de ácido sulfúrico (= 10% H_2SO_4). Esse procedimento evita a decomposição do peróxido de hidrogénio permitindo determinar a quantidade inicial de peróxido de hidrogénio. Em intervalos de tempo de cinco minutos retira-se um dos sacos do vaporizador e repete-se o processo anterior de forma a determinar a quantidade de hidróxido de sódio presente a diferentes tempos de vaporização.

As soluções eluídas contidas nos recipientes são tituladas com uma solução de permanganato (0,02 M) até se obter uma coloração cor-de-rosa permanente. A quantidade residual de peróxido de hidrogénio contida em cada uma das soluções pode ser calculada através da seguinte equação:

$$[H_2O_2] \text{ (ml/l)} = \frac{\text{título} \times 4,28}{[H_2O_2] \text{ no tecido (ml)}}$$

em que "título" = volume (em ml) da solução de permanganato de potássio utilizado na titulação e "[H_2O_2] no tecido (ml)" é obtido directamente pela diferença de peso (Y-X).

Os dados podem ser representados graficamente por uma curva de decomposição ou em forma tabelar.

1.3 Padronização da alcalinidade

Para manter o mesmo nível de alcalinidade do sistema de branqueamento, independentemente da solução de silicato sob ensaio, a concentração de Na_2O é determinada por titulação com ácido clorídrico diluído. Uma alíquota de 10 ml da solução de silicato (diluída para $\approx 5\%$) é titulada com uma solução 0,1 M de ácido clorídrico utilizando azul de bromotimol como indicador. A quantidade de solução de hidróxido de sódio necessária no sistema de branqueamento por peróxido de sódio em meio alcalino pode ser ajustada de acordo com a alcalinidade da solução de silicato.

2. Limite de precipitação de cloreto de cálcio (CCPL)

Para determinar a eficiência das soluções modificadas de silicato é essencial que se evite a precipitação de derivados de silicato de cálcio. Para esse fim desenvolveu-se um método turbidimétrico.

Pesa-se com rigor aproximadamente 1 g de solução de silicato para um copo de 250 ml e dilui-se com 50 ml de água destilada. Ajusta-se o pH dessa solução para 8,0 com ácido acético adicionando-se depois 10 ml de carbonato de sódio diluído (2% Na_2CO_3), seguido de uma quantidade suficiente de uma solução de soda cáustica, gota-a-gota, até atingir pH 11 (pH de funcionamento do banho de branqueamento). Perfaz-se o volume do copo até 100 ml com água destilada.

Essa solução é agitada e durante esse processo adiciona-se, em alíquotas de 0,5 ml, uma solução diluída (0,25M) de cloreto de cálcio, retirando-se após cada adição, 10 ml da solução que são transferidos para um tubo Hach, sendo este depois colocado num turbidímetro Hach Ratio/XR da Camlab - Inglaterra. O aparelho é previamente calibrado com tubos padrão de diferentes intensidades de dispersão. Após cada medição o

conteúdo do tubo Hach é novamente adicionado ao copo contendo a solução a ser analisada. Se o pH se alterar reajusta-se o seu valor novamente para pH 11 através da adição , gota-a-gota, da solução alcalina.

Um gráfico do volume da solução de cloreto de cálcio (0,25M) adicionada em função da medida turbidimétrica é utilizado para determinar onde a curva extrapolada intercepta o eixo X (valor CCPL) medido em ml. Para cada solução modificada de silicato utiliza-se um controle com um teor semelhante de sólidos e do rácio ($\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$) para determinar o valor CCPL na ausência de um ácido orgânico sequestrante de cálcio.

A diferença dos valores para o CCPL para o silicato modificado e o obtido pelo controle é o valor ΔCCPL , quanto maior for esse valor maior será a supressão da precipitação do silicato de cálcio.

Descrição específica da invenção

Para permitir uma melhor compreensão da presente invenção esta é de seguida descrita através de exemplos.

Nesses exemplos partes e percentagens são referentes à massa, a não ser que especificado de outro modo. Quando a descrição se refere a rácios de $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$, para as soluções de silicato, M é um metal alcalino.

EXEMPLO 1

Testaram-se várias soluções de silicato como potenciais estabilizadores para o sistema de branqueamento por peróxido de sódio em meio alcalino em que as concentrações de sílica e

óxido de metal variam entre 18 e 30%, e de 8 a 20% respectivamente, na gama de rácios de 1,0 a 3,3.

Como exemplo de tecidos brancos efectuou-se o branqueamento de algodão vulgar através da formulação do licor de branqueamento descrito no procedimento de ensaio, fazendo-se variar o sistema estabilizador de silicato no que diz respeito ao rácio e ao óxido de metal.

Os valores para os graus de brancura foram determinados no tecido tratado após um branqueamento a 100 °C durante 20 minutos num vaporizador Werner Mathis. Na tabela 1 encontram-se listados os valores de brancura obtidos para diferentes adições de silicatos, tendo as medições sido efectuadas com um espectrofotómetro Elrepho.

Para além das medições dos valores do grau de brancura determinaram-se ainda as curvas de decaimento do peróxido de hidrogénio de acordo com as metodologias descritas nos procedimentos de ensaio, apresentando-se os dados obtidos para as diferentes soluções de silicato também na tabela 1.

Os dados demonstram claramente que a eficiência do sistema de branqueamento por peróxido de hidrogénio em meio alcalino é independente do rácio do silicato alcalino desde que a concentração global do óxido de metal na solução de branqueamento permaneça constante.

f L A

Tabela I

	Silicato de sódio					Silicato de potássio	
rácio $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$	3,3	2,5	2,0	1,6	1,0	2,0	1,43
SiO_2 (% de massa)	29,50	31,10	28,05	28,75	18,58	27,45	27,85
M_2O (% de massa)	8,85	12,85	14,03	17,98	19,20	13,65	17,43
Grau de brancura	83,0	82,5	82,5	84,0	83,0	83,9	83,7
ml de H_2O_2 residual após:							
0 minutos	58	61	59	59	60	61	60
5 minutos	30	33	32	32	30	33	35
10 minutos	27	25	26	27	27	29	29
15 minutos	23	20	22	23	24	25	25
20 minutos	19	16	20	20	22	19	21
25 minutos	15	14	15	15	16	15	17
30 minutos	13	10	10	12	13	13	14

Os valores de brancura e perfis de decaimento são considerados representativos de um sistema de branqueamento satisfatório se o primeiro é superior a 80 e o último uma concentração limite de hidróxido de hidrogénio de 10 ml de H_2O_2 a 35%.

EXEMPLO II

Para determinar se é possível obter misturas homogêneas estáveis quando se mistura um ácido orgânico sequestrante de cálcio com soluções de sílica alcalinas seleccionaram-se uma gama de soluções de silicato com diferentes rácios de $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$ e diferentes concentrações de SiO_2 e M_2O com as substâncias candidatas ao ácido orgânico sequestrante de cálcio. Estas últimas incluem:

f L A

- i) solução a 40% do sal de sódio do ácido dietilenotriaminopentaacético (DTPA) - Tetralon®B (fornecido por Allied Colloids - Inglaterra).
- ii) solução a 40% do sal de sódio do ácido dietilenotriaminopentaetilenofosfónico (DTPMP) - Masquol®P 550 (fornecido por Protex - Inglaterra).
- iii) solução a 40% do sal de sódio do copolímero de ácido acrílico e ácido maleico possuindo um peso molecular médio de 20000 - Alcosperse®175 (fornecido por National Starch - Inglaterra).

As misturas foram preparadas adicionando o ácido orgânico neutralizado sequestrante candidato (solução a 40% do seu sal de sódio) à solução de sílica contendo alcali sob agitação. Após o arejamento terminar, provocado pela acção do agitador, as misturas são colocadas em garrafas de vidro de amostragem e seladas para prevenir a libertação da humidade. As misturas foram armazenadas por um período de até 3 meses à temperatura ambiente. Os dados da tabela II foram obtidos para misturas armazenadas durante um mês.

f l A

TABELA II

rácio de massa SiO ₂ /M ₂ O		Silicato de sódio					Silicato de potássio	
		3,3	2,5	2,0	1,6	1,0	2,0	1,43
Ácido orgânico	Alcosperse [®] 175	amadas	camadas	límpido	límpido	Cristaliza	camadas	sólido
Adição de 10% de sequestrante de cálcio	DTPA	amadas	límpido	límpido	límpido	Cristaliza	turvo	sólido
	DTMP	muito viscoso	límpido	límpido	límpido	Cristaliza	sólido	sólido

Os dados demonstram uma gama de estabilidade para misturas preparadas a partir de soluções de silicato contendo alcali com um rácio de massa de SiO₂:M₂O de 1,2 a 2,0 e ácidos orgânicos sequestrantes de cálcio até uma concentração de 10% da solução a 40% do seu sal de sódio, i. é, 4% de material anidro.

Exemplo III

Seguindo os procedimentos descritos no exemplo II foi efectuado mais uma série de ensaios de compatibilidade mas neste caso para dois rácios de SiO₂:M₂O (1,6 e 2,0) fazendo variar a concentração do ácido orgânico sequestrante de cálcio entre 0,8 a 10% numa base anidra. Os resultados estão registados na tabela III para as misturas após um armazenamento de um mês. Os dados mostram que a gama de compatibilidade pode ser estendida para soluções de silicato de sódio com rácios de massa de SiO₂:M₂O de 1,6 a 2,0 respectivamente, para incluir uma concentração de ácido orgânico sequestrante de cálcio de 0,8 a 10%, mesmo quando se utiliza Alcosperse[®] 175 na formulação.

f L A

Embora esta última solução a uma concentração de 10% (base anidra) seja extremamente turva na sua aparência não se separou em duas camadas com o armazenamento.

TABELA III

		% de ácido orgânico sequestrante (anidro)		
		0,8	4	10
Compatibilidade com um rácio de massa de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 2	Alcosperse® 175	límpido	turvo	turvo
	DTPA	límpido	límpido	límpido
	DTPMP	límpido	límpido	límpido
Compatibilidade com um rácio de massa de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 1,6	Alcosperse® 175	límpido	límpido	turvo
	DTPA	límpido	límpido	límpido
	DTPMP	límpido	límpido	límpido

EXEMPLO IV

Demonstrou-se, nos exemplos anteriores, que ácidos orgânicos sequestrantes de cálcio, sob a forma de uma solução a 40% do seu sal de sódio, são compatíveis com soluções de sílica contendo alcali, em particular na gama de rácios de $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ de 1,2 a 2,0. Mostrou-se ainda que soluções de silicato nessa gama de rácios estabilizam sistemas de branqueamento por peróxido de hidrogénio em meio alcalino e que não existem nenhuns efeitos prejudiciais sobre o grau de brancura obtido para o tecido.

O objectivo deste exemplo é o de demonstrar que as soluções modificadas de sílica com alcali possuem uma maior propensão para minimizar a precipitação de silicatos de cálcio do que as soluções de silicatos originais. Desenvolveu-se um ensaio para determinar a extensão da precipitação de cálcio. O ensaio baseia-se na medição do aumento da turbidez de um

f L A

sistema de branqueamento modelo no qual se adiciona à solução diluída de sílica contendo alcali a pH 11 uma solução de cloreto de cálcio. Quanto maior for o valor de Δ CCPL maior será a supressão do ião de cálcio.

Na tabela IV são listados os valores de CCPL para as soluções modificadas de sílica contendo alcali, na gama de rácios de 1,6 a 2,0, que contêm 4% de sequestrante na forma do seu sal de sódio.

TABELA IV

Rácio de massa $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$	Silicato de Na		
		2,0	1,6
Valor de Δ CCPL para silicatos modificados com adições de 10% em ml.	Alco	0,95	1,45
	DTPA	0,6	0,75
	DTPMP	0,80	1,20

Verifica-se que o ácido orgânico sequestrante de cálcio mais eficiente para a supressão da precipitação dos silicatos de cálcio é Alcosperse®175.

EXEMPLO V

Demonstrou-se no exemplo IV que a solução modificada de sílica contendo alcali com uma razão que varia entre 1,6 a 2,0 e contêm 4% de um ácido orgânico sequestrante de cálcio, sob a forma do seu sal de sódio, suprime a precipitação de silicatos de cálcio. A maior aplicação para a utilização de uma solução de silicato exibindo esse comportamento inibidor é, naturalmente, como estabilizador num sistema de branqueamento por peróxido de hidrogénio em meio alcalino.

De acordo com a metodologia descrita no exemplo I efectuaram-se ensaios para a determinação das curvas de decaimento para o peróxido de hidrogénio e ensaios de grau de brancura para as soluções modificadas de sílica contendo alcali. Os dados obtidos para vários silicatos modificados encontram-se na tabela V. Verifica-se claramente que, desde que se mantenha a concentração de óxido de metal da solução de branqueamento a um nível óptimo, não ocorre nenhuma acção negativa sobre o grau de brancura do tecido e que a concentração restante de peróxido de hidrogénio não é afectada.

TABELA V

		10% de ácido orgânico sequestrante de cálcio						Sem sequestrante	
		Alcosperse		DTPA		DTPMP			
rácio de massa SiO ₂ /Na ₂ O		2,0	1,6	2,0	1,6	2,0	1,6	2,0	1,6
% grau de brancura		83,5	83,5	83,8	83,2	83,7	82,5	82,5	84,0
Quantidade residual de H2O2 em ml no tecido após vários intervalos (minutos)	0	59	59	60	60	60	60	59	59
	5	28	31	38	34	32	32	32	32
	10	23	23	29	27	27	28	26	27
	15	18	18	26	27	23	23	22	23
	20	16	16	15	21	20	19	10	20
	25	13	14	14	19	16	16	15	15
	30	10	10	13	14	13	13	10	12

Lisboa, 10 de Agosto de 2000
O AGENTE OFICIAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

h. l. A.

f l A

REIVINDICAÇÕES

1. Solução de sílica contendo alcali, constituída por 15 a 30% de massa de sílica, 10 a 25% de massa de óxido de sódio, 2 a 6% de massa de um sequestrante de cálcio de um ácido orgânico neutralizado compatível, sob a forma do seu sal de sódio, situando-se a razão de massa de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ da solução de sílica contendo alcali na gama entre 1,2 a 2,0 e perfazendo a sílica, o óxido de sódio e o sal de sódio do sequestrante 40 a 55% de massa da solução.
2. Solução de sílica contendo alcali de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por a forma sódica do ácido orgânico sequestrante de cálcio ser seleccionada de um grupo constituído por derivados de ácidos amino-acéticos (alquilénicos inferiores), homopolímeros de ácido (met)acrílico, copolímeros de ácido acrílico com ácido metacrílico, (met)acrilamida ou (met)acrilatos e o copolímero de ácido maleico com estireno ou um éster vinílico ou um éter de vinilo ou misturas dos compostos anteriores.
3. Solução de sílica contendo alcali de acordo com a reivindicação 2, caracterizada por o derivado dos ácidos amino-acéticos (alquilénicos inferiores) ser seleccionado do ácido etilenodiaminotetra-acético, do ácido dietilenotriaminopentametilenofosfónico e do ácido dietilenotriaminopenta-acético.
4. Formulação para um banho de branqueamento constituída por 5 a 25 g/litro de peróxido de hidrogénio, 5 a 25 g/litro de hidróxido de sódio e 5 a 50 g/litro de um agente estabilizador, sendo o agente estabilizador uma solução de

f. L. A.

sílica contendo alcali contendo 15 a 30% de massa de sílica, 10 a 25% de massa de óxido de sódio, 2 a 6% de massa de um sequestrante de cálcio de um ácido orgânico neutralizado compatível, sob a forma do seu sal de sódio, sendo a razão de massa de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ da solução de sílica contendo um composto alcalino na gama entre 1,2 a 2,0 e perfazendo a sílica, o óxido de sódio e a forma do sal de sódio do sequestrante 40 a 55% de massa da solução.

5. Processo para o branqueamento de têxteis com peróxido de hidrogénio alcalino no qual se misturam:

- i) 5 a 25 g/litro de peróxido de hidrogénio,
- ii) 5 a 25 g/litro de hidróxido de sódio e
- iii) 5 a 25 g/litro de uma solução de sílica contendo um alcali, constituída por 15 a 30% de massa de sílica, 10 a 25% de massa de óxido de sódio, 2 a 6% de massa de um sequestrante de cálcio de um ácido orgânico neutralizado compatível, sob a forma do seu sal de sódio, sendo a razão de massa de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ da solução de sílica contendo alcali na gama entre 1,2 a 2,0 e perfazendo a sílica, o óxido de sódio e a forma do sal de sódio do sequestrante 40 a 55% de massa da solução,

obtendo-se um banho de branqueamento, sendo o processo de branqueamento efectuado a uma temperatura entre 80 e 100 °C e a um pH entre 10,5 e 11,5, durante um período que varia entre 20 e 90 minutos.

6. Solução, formulação ou processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 5 em que a referida razão de massa $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ tem como limite superior 1,8.

7. Solução, formulação ou processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 5 em que a referida razão de massa $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ se situa na gama entre 1,4 e 1,8.

Lisboa, 10 de Agosto de 2000

O AGENTE OFICIAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'L. A.' or similar, with a vertical line to the left.