

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication : **2 646 445**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **89 05526**

⑤① Int Cl⁵ : D 06 L 3/02.

①② **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②② Date de dépôt : 26 avril 1989.

③③ Priorité :

④③ Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 44 du 2 novembre 1990.

⑥③ Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦① Demandeur(s) : *Société anonyme dite : MANUFACTURE
DE PRODUITS CHIMIQUES PROTEX.* — FR.

⑦② Inventeur(s) : Jean Balland.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : Cabinet de Boisse.

⑤④ Bains de blanchiment actives à base d'eau oxygénée.

⑤⑦ L'invention se rapporte au blanchiment de matières tex-
tiles.

Elle concerne un bain de blanchiment à base d'eau oxygé-
née, d'un hydroxyde de métal alcalin et d'un agent de stabili-
sation, utile pour blanchir des matières textiles, caractérisé en ce
qu'il contient, en outre, en combinaison : de 1 à 20 grammes,
par litre de bain, d'un persulfate ou peroxydisulfate d'ammo-
nium, de métal alcalin ou de métal alcalino-terreux, et de 4 à
20 grammes, par litre de bain, d'un agent séquestrant sous
forme de sel de métal alcalin, d'ammonium ou d'amine.

Utilisation par l'industrie textile.

FR 2 646 445 - A1

L'invention concerne un bain de blanchiment activé à base d'eau oxygénée.

L'emploi d'agents séquestrants, notamment sous forme de leurs sels de métaux alcalino-terreux, en particulier
5 de magnésium, comme agents de stabilisation de la décomposition de l'eau oxygénée utilisée dans des bains de blanchiment est connu. L'emploi de ces mêmes agents séquestrants pour séquestrer des métaux accidentellement introduits dans de tels bains est connu aussi. Dans ces
10 applications, l'agent séquestrant est utilisé en proportions relativement faibles.

Il est par ailleurs connu d'ajouter un persulfate ou peroxydisulfate de métal alcalin dans des bains de débouillissage alcalins ou dans des bains de blanchiment à
15 base d'eau oxygénée afin de réaliser le désencollage de diverses fibres ou étoffes.

De façon surprenante, la Demanderesse a maintenant trouvé que l'emploi d'une proportion relativement élevée d'un agent séquestrant sous forme de sel de métal alcalin,
20 d'ammonium ou d'amine en combinaison avec un persulfate ou peroxydisulfate de métal alcalin, d'ammonium ou de métal alcalino-terreux permet d'accroître et/ou d'accélérer le déroulement du processus oxydant exercé sur des fibres textiles, notamment cellulosiques, par exemple de coton,
25 dans des bains de blanchiment à base d'eau oxygénée, d'un hydroxyde de métal alcalin et d'un agent de stabilisation, avec obtention de niveaux de blancheur accrus et/ou d'autres avantages.

Plus particulièrement, la présente invention
30 concerne un bain de blanchiment à base d'eau oxygénée, d'un hydroxyde de métal alcalin et d'un agent de stabilisation, utile pour blanchir des matières textiles, caractérisé en ce qu'il contient en outre, en combinaison : de 1 à 20 grammes, par litre de bain, d'un persulfate ou
35 peroxydisulfate d'ammonium, de métal alcalin ou de métal alcalino-terreux, et
de 4 à 20 grammes, par litre de bain, d'un agent

séquestrant sous forme de sel de métal alcalin, d'ammonium ou d'amine.

Les persulfates et peroxydisulfates d'ammonium, de métaux alcalins ou de métaux alcalino-terreux sont des composés bien connus et facilement disponibles dans le commerce. On préfère utiliser du persulfate d'ammonium en raison de sa rapidité de dissolution. Le persulfate ou peroxydisulfate doit être utilisé à raison de 1 à 20 g/litre de bain oxydant, de préférence de 5 à 10 g/litre.

Le choix de l'agent séquestrant n'est pas critique et on pourra utiliser n'importe quel type connu d'agents séquestrants. A titre d'exemple non limitatifs, on pourra utiliser les sels de métaux alcalins, d'ammonium ou d'amines des composés suivants :

L'acide nitrilotriacétique (NTA), l'acide éthylène-diamino-tétracétique (EDTA), l'acide diéthylène-triamine-pentaacétique (DTPA), et des acides phosphoniques, tels que les acides aminopolyphosphoniques ou les dérivés des acides hydroxy-alcane-phosphoniques. Parmi les acides aminopolyphosphoniques on peut, par exemple, citer les composés dérivés d'hydrocarbures en C_1 à C_6 , tels que l'acide diéthylène-triaminopentakis-méthylène-phosphonique. Parmi les dérivés d'acides hydroxy-alcane-phosphoniques, on peut citer les dérivés d'hydrocarbures en C_1 à C_4 , tels que l'acide hydroxy-éthane-1,1-diphosphonique ou l'acide 1-hydroxy-propane-1,1,3-triphosphonique.

L'agent séquestrant doit être utilisé à raison de 4 à 20 g/litre de bain oxydant, de préférence de 5 à 10 g/litre. En-dessous de 4 g/litre, on n'obtient pas d'amélioration notable du degré de blancheur.

La combinaison des deux additifs de l'invention joue le rôle d'un agent d'activation dans le bain de blanchiment. Cet agent d'activation permet d'obtenir des effets bénéfiques qui ne pourraient pas être obtenus autrement, par exemple en utilisant une proportion accrue de persulfate seul dans le bain de blanchiment ou en

employant une proportion accrue de séquestrant, sans persulfate, dans le bain de blanchiment.

Les autres ingrédients essentiels du bain de blanchiment sont l'eau oxygénée ; un hydroxyde de métal alcalin, en particulier la soude ; et un agent de stabilisation de la décomposition de l'eau oxygénée.

Comme agent de stabilisation, on peut utiliser n'importe quel composé connu pour exercer un effet stabilisant. Les plus couramment utilisés sont des agents séquestrants sous forme de leurs sels alcalino-terreux, en particulier de magnésium. On peut aussi utiliser des silicates de métaux alcalino-terreux.

Le bain de blanchiment activé de l'invention peut être utilisé dans tous les procédés de blanchiment actuellement utilisés, c'est-à-dire aussi bien dans des procédés de blanchiment à froid que dans des procédés de blanchiment réalisés à chaud par vaporisage. Habituellement les températures de blanchiment seront comprises dans l'intervalle de 18 à 130°C environ.

Le bain de blanchiment de l'invention peut être utilisé pour blanchir diverses sortes de matières textiles, sous forme de fibres ou d'étoffes. Il est particulièrement utile pour le blanchiment de matières cellulosiques, par exemple de coton. On peut également l'employer pour blanchir des mélanges de matières textiles synthétiques et de matières textiles cellulosiques tels que des mélanges polyester-coton, ainsi que des matières textiles d'origine animale telles que la laine.

Outre, les constituants essentiels sus-mentionnés, on peut incorporer au bain de blanchiment des additifs classiques, tels que des agents mouillants ou autres.

La présente invention permet de bénéficier d'un ou plusieurs des avantages suivants, selon les conditions opératoires adoptées :

- une importante amélioration des niveaux de blancheur des produits blanchis ;
- la possibilité de diminuer le temps de

blanchiment jusqu'à environ la moitié de sa valeur habituelle ;

- la possibilité de diminuer les températures habituelles d'un blanchiment ;

5 - la possibilité de réaliser des économies de jusqu'à 40% environ sur les quantités nécessaires de peroxyde d'hydrogène ;

10 - la possibilité d'obtenir avec un blanchiment réalisé à froid un niveau de blancheur équivalent à celui obtenu avec un blanchiment classique réalisé par vaporisation à chaud.

15 Les exemples non limitatifs suivants sont donnés afin de mieux illustrer la présente invention. Les proportions indiquées sont en poids, sauf mention contraire.

EXEMPLE 1

On réalise sur un tissu de coton écru, préalablement débouilli, un blanchiment oxydant à l'aide de peroxyde d'hydrogène, en adoptant les conditions suivantes :

20 On imprègne par foulardage des échantillons du tissu considéré dans des bains ayant la composition suivante :

A)	20 cm ³ /l	eau oxygénée à 35% en volume
	10 cm ³ /l	solution de soude à 30%
	10 cm ³ /l	agent de stabilisation constitué
25		d'une solution à 30% d'EDTA de magnésium contenant 4% de Mg par rapport à l'EDTA
	2 cm ³ /l	agent mouillant constitué d'un produit de condensation de nonyl
30		phénol avec 10 moles d'oxyde d'éthylène

eau pour faire 1 litre.

B) Composition du bain A) dans lequel on ajoute :

3 g/l persulfate d'ammonium

35 C) Composition du bain A) dans lequel on ajoute :

12 g/l d'une solution à 50% d'EDTA de Na

D) Composition du bain A) dans lequel on ajoute :

3 g/l persulfate d'ammonium
12 g/l solution à 50% d'EDTA de Na

Après imprégnation puis exprimage entre les rouleaux d'un foulard de façon à maintenir sur le tissu une proportion de bain d'imprégnation correspondant à 80% du poids du tissu, on soumet les échantillons à un vaporisage pendant 20 minutes à la température de 103°C. On rince ensuite les échantillons à l'eau froide, puis on les sèche.

On observe après traitement que le degré de blancheur de l'échantillon résultant du bain D) est nettement plus élevé que celui des trois autres échantillons. La détermination du degré de blancheur donne les résultats suivants (détermination effectuée à l'aide d'un appareil Elrepho de la Société Zeiss).

	Degré de blancheur
Echantillon A :	76%
Echantillon B :	78%
Echantillon C :	79%
Echantillon D :	85%

EXEMPLE 2

On répète le mode opératoire de l'exemple 1 si ce n'est qu'on utilise dans les bains C et D le sel de sodium du DTPA à la place du sel de sodium de l'EDTA.

Après traitement, on observe des résultats comparables à ceux de l'exemple 1.

EXEMPLE 3

On répète le mode opératoire de l'exemple 1, si ce n'est qu'on utilise des bains ayant la composition suivante :

A)	20 cm ³ /l	eau oxygénée à 35% en volume
	10 cm ³ /l	solution de soude à 30%
	10 cm ³ /l	agent de stabilisation constitué d'une solution à 30% d'EDTA de magnésium contenant 4% de Mg par rapport à l'EDTA
	2 cm ³ /l	agent mouillant de l'exemple 1

eau pour faire 1 litre.

- B) 20 cm³ /l eau oxygénée à 35% en volume
 10 cm³ /l solution de soude à 30%
 20 cm³ /l agent de stabilisation et
 5 d'activation constitué d'une solution
 contenant 100 parties d'une solution
 à 30% d'EDTA de Mg avec 4% de Mg par
 rapport à l'EDTA et 100 parties d'une
 solution à 50% d'EDTA de Na
 10 3 g/l persulfate d'ammonium
 2 g/l agent mouillant
 eau pour faire 1 litre.

Après traitement on observe des résultats
 comparables à ceux de l'exemple 1 mettant en évidence une
 15 importante amélioration du degré de blancheur sur
 l'échantillon résultant du bain B).

EXEMPLE 4

On répète le mode opératoire de l'exemple 3 si ce
 n'est qu'on utilise dans le bain B, comme élément
 20 stabilisateur et activateur, à la place des sels d'EDTA,
 20 g/l d'une solution constituée de :

- 70 parties d'une solution à 50% d'EDTA de Na
 30 parties d'une solution à 50% du sel de sodium de
 l'acide éthylène-diamino-tétrakis-méthylène-
 25 phosphonique.

Après traitement on observe des résultats
 comparables à ceux de l'exemple 1 ou 3 mettant en évidence
 une amélioration du degré de blancheur sur l'échantillon
 résultant du bain B.

EXEMPLE 5

On réalise un blanchiment à froid sur un tissu de
 coton écru en adoptant les conditions suivantes :

On imprègne les échantillons dans des bains ayant la
 composition suivante :

- 35 A) 40 cm³ /l eau oxygénée à 35% en volume
 40 cm³ /l solution de soude à 30%
 5 cm³ /l silicate de soude à 36° Bé

- 10 cm³ / agent de stabilisation constitué d'une solution à 30% d'EDTA de magnésium contenant 4% de Mg par rapport à l'EDTA
- 5 6 (préciser l'unité) agent mouillant constitué d'un produit de condensation de l'oxyde d'éthylène
- eau pour faire 1 litre
- B) Composition du bain A) dans lequel on ajoute :
- 10 5 g/l persulfate d'ammonium
- C) Composition du bain A) dans lequel on ajoute :
- 12 g/l d'une solution à 50% d'EDTA de Na
- D) Composition du bain A) dans lequel on ajoute :
- 5 g/l persulfate d'ammonium
- 15 12 g/l solution à 50% d'EDTA de Na
- Après imprégnation, puis exprimage comme à l'exemple 1, on maintient les échantillons pendant 20 heures à la température de 20°C. On rince ensuite à l'eau, puis on sèche les échantillons.
- 20 Après traitement, on observe que l'échantillon résultant du bain D) possède un niveau de blancheur très nettement plus élevé. On enregistre les résultats suivants :

		<u>Niveau de blancheur</u>
25	Echantillon A :	68
	Echantillon B :	70
	Echantillon C :	71
	Echantillon D :	78

EXEMPLE 6

- 30 On répète le mode opératoire de l'exemple 5. On imprègne les échantillons dans les bains A et D.
- Après imprégnation puis exprimage, on maintient les échantillons à 20°C pendant 8 et 20 heures.
- Après traitement on observe que le niveau de
- 35 blancheur de l'échantillon obtenu après 8 heures dans le bain D) est équivalent à celui de l'échantillon obtenu dans le bain A) après 20 heures de traitement.

Cet exemple met en évidence l'accélération du processus de blanchiment et les économies de temps qui peuvent être obtenues.

EXEMPLE 7

5 On répète le mode opératoire de l'exemple 6 si ce n'est qu'on utilise pour réaliser le bain D), 30 cm³/l d'eau oxygénée au lieu de 40.

Après traitement, on observe que le degré de blancheur de l'échantillon D) est encore plus élevé que
10 celui obtenu avec le bain A).

Cet exemple met en évidence les économies en agent oxydant pouvant être réalisées.

EXEMPLE 8

On opère sensiblement comme décrit aux exemples 1 et
15 5 afin de comparer sur un même tissu de coton écru, les conditions de blanchiment suivantes :

a/ Sur un tissu préalablement débouilli, on réalise l'imprégnation avec un bain de la composition suivante :

20	30 cm ³ /l	eau oxygénée à 35% en volume
	10 cm ³ /l	soude à 30%
	10 cm ³ /l	agent de stabilisation utilisé dans l'exemple 1
	2 cm ³ /l	agent mouillant de l'exemple 1
	eau pour faire 1 litre.	

25 Après imprégnation, on vaporise et on opère comme dans l'exemple 1.

b/ Sur un tissu non débouilli, on réalise l'imprégnation avec un bain de la composition suivante :

30	30 cm ³ /l	eau oxygénée à 35% en volume
	40 cm ³ /l	soude à 30%
	10 cm ³ /l	agent de stabilisation utilisé dans l'exemple 2
	5 g/l	persulfate d'ammonium
	20 g/l	solution à 50% d'EDTA de Na
35	6 g/l	agent mouillant de l'exemple 1
	eau pour faire 1 litre.	

Après imprégnation on maintient l'échantillon à 20°C

pendant 20 heures, comme dans l'exemple 5.

Après traitement on observe que le niveau de blancheur est identique entre les deux échantillons.

Cet exemple illustre les économies importantes
5 d'énergie et de matériel pouvant être réalisées avec le bain activé de l'invention.

REVENDICATIONS

1. Un bain de blanchiment à base d'eau oxygénée, d'un hydroxyde de métal alcalin et d'un agent de stabilisation, utile pour blanchir des matières textiles, caractérisé en ce qu'il contient, en outre, en combinaison : de 1 à 20 grammes, par litre de bain, d'un persulfate ou peroxydisulfate d'ammonium, de métal alcalin ou de métal alcalino-terreux, et
- 10 de 4 à 20 grammes, par litre de bain, d'un agent séquestrant sous forme de sel de métal alcalin, d'ammonium ou d'amine.
2. Un bain selon la revendication 1, caractérisé en ce que le persulfate ou peroxydisulfate est présent à
- 15 raison de 5 à 10 g/litre de bain.
3. Un bain selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'agent séquestrant est présent à raison de 5 à 10 g/litre de bain.
4. Un bain selon l'une quelconque des revendications
- 20 1 à 3, caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre à une température de 18 à 130°C environ.
5. Un bain selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il est utilisé pour blanchir des fibres ou tissus cellulosiques.
- 25 6. Un bain selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il est utilisé pour blanchir des fibres ou étoffes comprenant du coton.