

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 394 847**

51 Int. Cl.:

D06L 3/02 (2006.01)

D21C 9/10 (2006.01)

D21C 9/16 (2006.01)

C11D 3/395 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2007 E 07857954 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **30.09.2009 EP 2104765**

54 Título: **Blanqueo de sustratos**

30 Prioridad:

16.01.2007 EP 07100578

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

06.02.2013

73 Titular/es:

**CATEXEL LIMITED (100.0%)
TMF Corporate Administration Services Limited,
5th Floor, 6 St. Andrew Street
London EC4A 3AE , GB**

72 Inventor/es:

**DE ALMEIDA, JOAQUIM, MANUEL, HENRIQUES;
BACHUS, HERBERT;
DJODIKROMO, ZINAIDA, PONIE;
DOERFLER, CHRISTIAN;
HAGE, RONALD y
LIENKE, JOACHIM**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 394 847 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

Blanqueo de sustratos

Campo de la invención

La presente invención se refiere al blanqueo catalítico de sustratos.

5 Antecedentes de la invención

El blanqueo de algodón en bruto y pasta de madera son industrias masivas.

El algodón en bruto originado de semillas de algodón contiene principalmente celulosa incolora, pero tiene un color amarillo-pardusco debido al pigmento natural en la planta. Muchas impurezas se adhieren, especialmente, a la superficie. Consisten principalmente en proteína, pectina y cera.

10 Las industrias del algodón y textil reconocen una necesidad de blanquear el algodón antes de su uso en tejidos y otras áreas. Las fibras de algodón se blanquean para retirar las impurezas naturales y fortuitas con la producción simultánea de un material sustancialmente más blanco.

15 Ha habido dos tipos principales de blanqueo usados en la industria del algodón. Un tipo es una solución diluida de hipoclorito de metal alcalino o alcalinotérreo. Los tipos más comunes de tales soluciones de hipoclorito son hipoclorito sódico e hipoclorito cálcico. Adicionalmente, se ha desarrollado el dióxido de cloro como un agente blanqueante y muestra menos daño para el algodón que el hipoclorito. Pueden aplicarse también mezclas de dióxido de cloro e hipoclorito. El segundo tipo de blanqueo es una solución de peróxido, por ejemplo, soluciones de peróxido de hidrógeno. Este procedimiento de blanqueo típicamente se aplica a altas temperaturas, es decir, de 80 a 100 °C. Controlar la descomposición de peróxido debido a metales traza es clave para aplicar satisfactoriamente el peróxido de hidrógeno. A menudo pueden aplicarse silicatos de Mg o agentes secuestrantes tales como EDTA o fosfonatos análogos para reducir la descomposición.

20 Los tipos anteriores de soluciones de blanqueo y soluciones de limpieza cáusticas pueden provocar la degradación de la fibra de algodón debido a la oxidación que ocurre en presencia de álcali caliente o de la acción incontrolada de soluciones de hipoclorito durante el procedimiento de blanqueo. Se sabe también que el peróxido de hidrógeno da resistencias reducidas a la fibra de algodón, especialmente cuando se aplica sin una fijación o estabilización apropiadas de los iones de metales de transición. La degradación puede ocurrir también durante el lavado con ácido por el ataque del ácido sobre la fibra de algodón, con la formación de hidrocélulosa.

25 La celulosa purificada para la producción de rayón normalmente procede de pasta de madera especialmente procesada. En ocasiones se denomina "celulosa de disolución" o "pasta de disolución" para distinguirla de las pastas de calidad inferior usadas para la fabricación de papel y otros fines. La celulosa de disolución se caracteriza por un alto contenido de celulosa, es decir, está compuesta por moléculas de cadena larga, relativamente libres de lignina y hemicelulosas, u otros carbohidratos de cadena corta. Una fibra fabricada compuesta de celulosa regenerada, en la que los sustituyentes han reemplazado no más del 15% de los hidrógenos de los grupos hidroxilo. La pasta de madera producida para la fabricación de papel contiene la mayor parte de la lignina presente originalmente y después se denomina pasta mecánica, o se ha delignificado principalmente como en la pasta química. Pueden encontrarse diferentes fuentes de pasta de madera, tales como pasta de madera blanda (por ejemplo, de abetos) o pasta de madera dura, tal como la originada de abedules o eucaliptos. La pasta mecánica se usa, por ejemplo, para papel prensa y a menudo es más amarillo que el papel producido a partir de la pasta química (tal como papel para copias o papel para impresión de libros). Adicionalmente, el papel producido a partir de la pasta mecánica es susceptible de amarilleo debido a oxidación inducida por luz o temperatura. Aunque para la producción de pasta mecánica se aplican procedimientos de blanqueo suaves, para producir pasta química que tenga una alta blancura, se aplican diversos procedimientos de blanqueo y delignificación. Los blanqueantes ampliamente aplicados incluyen cloro elemental, dióxido de cloro, peróxido de hidrógeno y ozono.

30 Aunque tanto para el blanqueo de tejidos como el blanqueo de pasta de madera, a menudo son más eficaces los blanqueantes basados en cloro, hay una necesidad de aplicar blanqueantes basados en oxígeno por razones medioambientales. El peróxido de hidrógeno es un buen agente blanqueante; sin embargo, es necesario aplicarlo a altas temperaturas y largos tiempos de reacción. Para la industria es deseable poder aplicar el peróxido de hidrógeno a menores temperaturas y tiempos de reacción más cortos que en los procedimientos actuales.

35 Las moléculas triazacíclicas macrocíclicas se conocen desde hace varias décadas, y su química de complejación con una gran diversidad de iones metálicos se ha estudiado minuciosamente. Las moléculas azacíclicas a menudo conducen a complejos con estabilidad termodinámica y cinética potenciadas con respecto a la disociación del ión metálico, en comparación con sus análogos de cadena abierta.

40 El documento EP 0458397 desvela el uso de complejos de manganeso y 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazacilononano (Me₃-TACN) como blanqueantes y catalizadores de oxidación, y el uso para procedimientos de blanqueo de papel/pasta y de blanqueo textil. El 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazacilononano (Me₃-TACN) se ha usado en el lavado de vajilla para

lavavajillas automáticos, SUN™, y también se ha usado en una composición detergente para la colada, OMO Power™. El ligando (Me₃-TACN) se usa en forma de su complejo con el 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, desvela el uso de sales de PF₆⁻ de 1,2,-bis-(4,7,-dimetil-1,4,7,-triazacilonon-1-il)-etano y Me₃-TACN (Me₄-DTNE).

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

10 El documento WO 2006/125517 desvela un procedimiento para tratar catalíticamente un sustrato de celulosa o almidón con una sal de catalizador de metal de transición de Mn (III) o Mn (IV) preformado y peróxido de hidrógeno en una solución acuosa. La sal de catalizador de metal de transición preformado se describe como que tiene un contraión que no es de coordinación y que tiene una solubilidad en agua de al menos 30 g/l a 20 °C. Los ligandos ejemplificados de los catalizadores descritos en el documento WO 2006/125517 son 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).

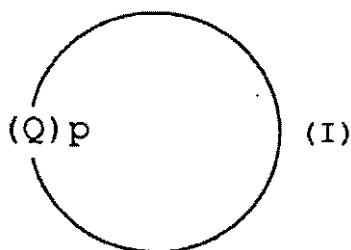
Sumario de la invención

15 La presente invención proporciona el blanqueo eficaz del material de celulosa mientras reduce la degradación del polímero celulósico que da como resultado el daño de la fibra.

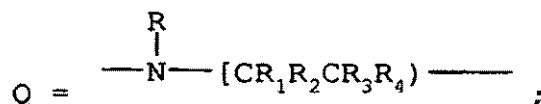
En un aspecto la presente invención proporciona un procedimiento de blanqueo de un material de celulosa que comprende la siguiente etapa: tratar el material de celulosa con una solución acuosa no tamponada, teniendo la solución acuosa un pH inicial de 8 a 11, comprendiendo la solución acuosa:

- 20 (i) un catalizador de metal de transición preformado (catalizador de manganeso), estando el catalizador de metal de transición presente en una concentración de 0,1 a 100 micromolar y
- (ii) de 5 a 1500 mM de peróxido de hidrógeno,

25 manteniéndose el pH de la solución acuosa dentro de un intervalo operativo tal que el pH inicial no disminuya en más de 1,5 unidades de pH durante el tratamiento del material de celulosa en presencia del catalizador antes del enjuagado y, el catalizador de metal de transición preformado es un complejo mononuclear o dinuclear de un catalizador de metal de transición de Mn (III) o Mn (IV) en el que el ligando del catalizador de metal de transición es de fórmula (I):



en la que:



30 p es 3;
 R se selecciona independientemente entre: hidrógeno, alquilo C1-C6, CH₂CH₂OH y CH₂COOH, o uno de R está unido al N de otro Q a través de un enlace de etileno;
 R1, R2, R3 y R4 se seleccionan independientemente entre: H, alquilo C1-C4 y alquil C1-C4-hidroxi,
 35 en el que el pH de la solución acuosa se mantiene dentro del intervalo operativo de 1,5 unidades de pH mediante un procedimiento seleccionado entre:

- 40 a) el material de celulosa se trata en primer lugar con NaOH y a un pH de 11 a 12 durante entre 2 y 120 min a una temperatura en el intervalo de 50 a 110 °C sin presencia del catalizador de manganeso, después de lo cual el pH se reduce al intervalo de pH de 9 a 11 y se trata adicionalmente en presencia del catalizador de manganeso durante entre 2 y 60 minutos a de 50 a 110 °C, añadiéndose peróxido de hidrógeno durante el primer tratamiento con NaOH y/o cuando el catalizador de manganeso está presente;

b) el material de celulosa se trata a un pH en el intervalo de 10 a 11 con secuestrante, H₂O₂, NaOH y el catalizador de manganeso mientras se permite que el pH se reduzca naturalmente como consecuencia del blanqueo; y

5 c) el material de celulosa se trata con secuestrante, H₂O₂, NaOH y el catalizador de manganeso mientras el pH se mantiene en el intervalo de 8 a 11 por adición de NaOH acuoso.

De las etapas a), b) y c) la etapa b) es la más preferida y la etapa a) es la segunda más preferida.

Descripción detallada de la invención

Mantenimiento del pH

10 La estabilización del pH proporciona un mejor blanqueo del material celulósico. El requisito de evitar que el pH de la solución acuosa disminuya en más de 1,5 unidades de pH durante el tratamiento del material de celulosa en presencia del catalizador antes del enjuagado puede proporcionarse de un número de maneras. A continuación se dan tres maneras que son preferidas.

En primer lugar pH alto con H₂O₂ y tensioactivo sin catalizador, después caída del pH y adición de catalizador

15 1) Pretratamiento del material de celulosa con base (por ejemplo, NaOH) a aproximadamente pH 11,5 y opcionalmente con H₂O₂ antes de reducir el pH al intervalo de 8 a 11 después añadir el catalizador de manganeso. Si no se usa H₂O₂ en la fase de pretratamiento entonces el H₂O₂ debe añadirse después o a medida que se reduce el pH. Opcionalmente, también pueden emplearse cantidades bajas de peróxido de hidrógeno en la fase de pretratamiento y puede añadirse peróxido de hidrógeno adicional después o a medida que se reduce el pH. Ya no hay necesidad más de enjuagar o lavar el material de celulosa después de la etapa de pretratamiento, aunque se prefiere un lavado acuoso, aunque esto se añade al coste.

Procedimiento en una sola fase, empezando en el intervalo de pH apropiado.

2) Comenzar el tratamiento del material de celulosa a un pH en el intervalo de 10 a 11 con secuestrante/H₂O₂/NaOH/catalizador de manganeso y dejando que el pH se reduzca de forma natural como consecuencia del blanqueo (típicamente de pH 8,5 a 10).

Procedimiento en una sola fase a menor pH con mantenimiento del pH constante.

3) Mantener el pH en el intervalo de 8 a 11 durante el tratamiento por adición, preferentemente continua, de NaOH acuoso. Esto puede proporcionarse mediante el uso de una sonda de pH junto con un bucle de retroalimentación que controla la adición de hidróxido sódico.

30 Pueden usarse otras maneras de mantener el pH en el intervalo de 8 a 11 durante el tratamiento, tal como por aplicación de resinas de intercambio de iones.

Idealmente, el pH es constante y se evita que disminuya durante el tratamiento del material de celulosa en presencia del catalizador de manganeso antes del enjuagado. Sin embargo, esto es difícil de efectuar en la práctica, aunque en realidad el cambio de pH puede minimizarse a un cambio de pH de 0,2 en un entorno industrial.

35 Preferentemente, se evita que el pH de la solución acuosa disminuya en más de 1 unidad de pH durante el tratamiento del material de celulosa en presencia de tal catalizador de manganeso antes del enjuagado, más preferentemente 0,7 pH, incluso más preferentemente 0,4 pH.

Se apreciará que cuanto más estrechas sean las tolerancias de pH mayor será el coste del tratamiento.

Material de celulosa

40 Éste puede ser, por ejemplo, algodón, pasta de madera, paja y cáñamo. Preferentemente, el material de celulosa tratado es pasta de madera o algodón, más preferentemente algodón.

El algodón en bruto (producido en una desmotadora de algodón) es de color pardo oscuro debido al pigmento natural de la planta. Las industrias del algodón y textil reconocen una necesidad de blanquear el algodón antes de su uso en tejidos y otras áreas. El objeto de blanquear tales fibras de algodón es retirar las impurezas naturales y fortuitas con la producción simultánea de un material sustancialmente más blanco.

45 La pasta de madera producida para la fabricación de papel contiene la mayor parte de la lignina presente originalmente y después se denomina pasta mecánica, o se delignifica principalmente, como en la pasta química. Pueden encontrarse diferentes fuentes de pasta de madera, tales como pasta de madera blanda, por ejemplo de abetos, pasta de madera dura tal como por ejemplo abedules o eucaliptos. La pasta mecánica se usa para papel prensa y, a menudo, es más amarillo que el papel producido a partir de la pasta química. Adicionalmente, el papel
50 producido a partir de pasta mecánica es susceptible de amarilleo debido a la oxidación inducida por luz o temperatura. Aunque para la producción de pasta mecánica se aplican procedimientos de blanqueo suaves, para

producir pasta química que tenga una alta blancura, se aplican diversos procedimientos de blanqueo y delignificación.

Los blanqueantes ampliamente aplicados incluyen cloro elemental, peróxido de hidrógeno, dióxido de cloro y ozono.

Los materiales mencionados anteriormente se analizan en el documento WO 2006/125517.

- 5 El procedimiento es aplicable también a aplicaciones de lavandería tanto en entornos domésticos como industriales. El procedimiento es particularmente aplicable a máquinas lavadoras domésticas o industriales que tengan capacidad de controlar el pH durante el procedimiento de lavado, tal como se describe en los documentos US2006/0054193, US2005-0252255 y US2005-0224339. El procedimiento es más particularmente aplicable al blanqueo de las manchas encontradas en tejidos de algodón institucionales blancos, como el encontrado en prisiones y hospitales.

10 Sistema no tamponado

La solución acuosa no está tamponada. En este sentido, la solución acuosa no contiene un tampón inorgánico, por ejemplo carbonato, fosfato y borato. Sin embargo, puede considerarse que el secuestrante orgánico y el peróxido de hidrógeno tienen alguna capacidad de tamponación, pero esto no se considera como tamponante dentro del contexto de la presente invención. Más preferentemente, la solución acuosa no está tamponada por otros que no sean el secuestrante orgánico y el peróxido de hidrógeno.

15 Catalizador de metal de transición

Los documentos EP 0458397 y EP 0458398 desvelan el uso de complejos de manganeso y 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclono-nano ($\text{Me}_3\text{-TACN}$) como blanqueantes y catalizadores de oxidación y su uso para procedimientos de blanqueo de papel/pasta y blanqueo textil. El 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclono-nano ($\text{Me}_3\text{-TACN}$) se ha usado en el lavado de vajilla para lavavajillas automáticos, SUNTM, y también se ha usado en una composición de detergente para colada, OMO PowerTM. El ligando ($\text{Me}_3\text{-TACN}$) se usa en forma de su complejo con el metal de transición manganeso, teniendo el complejo un contraión que evita la delicuescencia del complejo. El contraión para los productos comerciales que contienen manganeso $\text{Me}_3\text{-TACN}$ es PF_6^- . La sal $\text{Me}_3\text{-TACN PF}_6^-$ tiene una solubilidad en agua de 10,8 g por litro a 20 °C. Adicionalmente, el contraión perclorato (ClO_4^-) es aceptable desde este punto de vista debido a su capacidad de proporcionar un manganeso $\text{Me}_3\text{-TACN}$ que no absorba apreciablemente agua. Sin embargo, debido a las propiedades explosivas potenciales de los complejos de metal de transición y perclorato, los compuestos que contienen perclorato no se prefieren. Se hace referencia a la Patente de Estados Unidos 5.256.779 y al documento EP 458397, ambos de los cuales están a nombre de Unilever. Una ventaja de los contraiones PF_6^- o ClO_4^- para el complejo de manganeso $\text{Me}_3\text{-TACN}$ es que el complejo puede purificarse fácilmente por cristalización y recristalización en agua. Además, las sales no delicuescentes permiten el procesamiento, por ejemplo, molienda de los cristales y almacenamiento de un producto que contiene el manganeso $\text{Me}_3\text{-TACN}$. Adicionalmente, estos aniones proporcionan complejos metálicos estables durante el almacenamiento. Para facilitar la síntesis de manganeso $\text{Me}_3\text{-TACN}$ se usan contraiones altamente solubles en agua delicuescentes, pero estos contraiones se reemplazan con contraiones mucho menos solubles en agua, no delicuescentes, al final de la síntesis. Durante el intercambio de contraión y la purificación por cristalización se obtiene como resultado pérdida de producto. Un inconveniente de usar PF_6^- como contraión es su coste significativamente mayor cuando se compara con otros aniones altamente solubles.

Aunque el catalizador de metal de transición de manganeso usado puede que no sea delicuescente debido al uso de contraiones tales como PF_6^- o ClO_4^- , para sustratos industriales se prefiere que el complejo de metal de transición sea soluble en agua. Se prefiere que el metal de transición preformado esté en forma de una sal, de manera que tenga una solubilidad en agua de al menos 50 g/l a -20 °C. Las sales preferidas son aquellas de cloro, acetato, sulfato y nitrato. Estas sales se describen en el documento WO 2006/125517.

El catalizador de metal de transición preformado puede añadirse de una sola vez, en múltiples adiciones o como un flujo continuo. El uso de flujo continuo es particularmente aplicable a procedimientos continuos.

- 45 Preferentemente, R1, R2, R3 y R4 se seleccionan independientemente entre: H y Me. Más preferentemente, el catalizador de manganeso procede de un ligando seleccionado entre el grupo que consiste en 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclono-nano ($\text{Me}_3\text{-TACN}$) y 1,2,-bis-(4,7,-dimetil-1,4,7,-triazaciclono-1-il)-etano ($\text{Me}_4\text{-DTNE}$).

La sal de catalizador de metal de transición preformado preferentemente es un complejo dinuclear de Mn (III) o Mn (IV) con al menos un enlace de O^{2-} .

50 Materiales para cambiar el pH

El pH del entorno acuoso del material de celulosa puede cambiar fácilmente mediante la adición de ácido o base. Los ejemplos adecuados de ácidos son ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y ácido acético. Los ejemplos adecuados de bases son hidróxido sódico, hidróxido potásico y carbonato sódico. Los componentes ácido y básico se añaden preferentemente en forma de soluciones acuosas, preferentemente soluciones acuosas diluidas.

Secuestrante orgánico

Preferentemente, la solución acuosa comprende de 0,01 a 10 g/l de un secuestrante orgánico, seleccionándose el secuestrante entre: un secuestrante de aminofosfonato y un secuestrante de carboxilato. Esto se prefiere particularmente para el caso de que el material de celulosa sea algodón.

- 5 El secuestrante es cualquiera de un secuestrante de aminofosfonato o un secuestrante de carboxilato. Preferentemente, el secuestrante es cualquiera de un secuestrante de aminofosfonato o un secuestrante de aminocarboxilato.

10 Los siguientes son ejemplos preferidos de secuestrantes de aminofosfonato: nitrilo trimetilen fosfonatos, etilendiamina-N,N,N',N'-tetra(metilen fosfonatos) (Dequest™ 204) y dietilen-triamina-N,N,N',N",N"-penta(metilenfosfonatos) (Dequest™ 206), más preferentemente dietilen-triamina-N,N,N',N",N"-penta(metilenfosfonatos). Un experto en la materia será consciente de que los diferentes tipos de cada Dequest™ existen, por ejemplo, como ácido fosfónico o como sales sódicas o cualquier mezcla de los mismos.

15 Los siguientes son ejemplos preferidos de secuestrantes de aminocarboxilato: ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), ácido N-hidroxi-etilendiaminotetraacético (HEDTA), ácido nitrilotriacético (NTA), ácido N-hidroxi-etilaminodiacético, ácido N-hidroxi-etilaminodiacético, ácido diacético glutámico, iminodisuccinato sódico, ácido dietilentriaminopentaacético (DTPA), ácido etilendiamino-N,N'-disuccinico (EDDS), ácido metilglicinodiacético (MGDA) y ácido alanina-N,N-diacético. Un secuestrante de aminocarboxilato más preferido es el ácido dietilentriaminopentaacético (DTPA).

20 Los secuestrantes pueden estar también en forma de sus sales, por ejemplo, sales de metal alcalino, de metal alcalinotérreo, de amonio, o sales de amonio sustituidas. Preferentemente, el secuestrante está en forma de ácido libre, sal de sodio o magnesio.

25 Los ejemplos de secuestrantes de carboxilato son policarboxilatos que contienen dos grupos carboxi e incluyen las sales solubles en agua de ácido succínico, ácido malónico, ácido (etilendioxi) diacético, ácido maleico, ácido diglicólico, ácido tartárico, ácido tartrónico y ácido fumárico, así como los carboxilatos de éter. Los policarboxilatos que contienen tres grupos carboxi incluyen, en particular, citratos solubles en agua, aconitratos y citraconatos, así como derivados de succinato tales como carboximetilsuccinatos. Los carboxilatos que contienen cuatro grupos carboxi incluyen los oxidisuccinatos desvelados en la Patente Británica N° 1.261.829, 1,1,2,2-etano tetracarboxilatos, 1,1,3,3-propano tetracarboxilatos y 1,1,2,3-propano tetracarboxilatos. Los policarboxilatos que contienen sustituyentes sulfuro incluyen los derivados de sulfosuccinato desvelados en las Patentes Británicas N° 1.398.421 y 1.398.422 y en la Patente de Estados Unidos N° 3.936.448, y los citratos pirolizados sulfonatados descritos en la Patente Británica N° 1.439.000.

30 Los policarboxilatos que contienen cuatro grupos carboxi incluyen los oxidisuccinatos desvelados en la Patente Británica N° 1.261.829, 1,1,2,2-etano tetracarboxilatos, 1,1,3,3-propano tetracarboxilatos y 1,1,2,3-propano tetracarboxilatos.

35 Otras sales orgánicas solubles en agua adecuadas son los ácidos policarboxílicos homo- o co-poliméricos o sus sales, comprendiendo el ácido policarboxílico al menos dos radicales carboxilo separados entre sí por no más de dos átomos de carbono. Los polímeros del último tipo se desvelan en el documento GB-A-1.596.756. Los ejemplos de tales sales son poliacrílatos de peso molecular 2000 a 5000 y sus copolímeros con anhídrido maleico, teniendo tales copolímeros un peso molecular de 20.000 a 70.000, especialmente de aproximadamente 40.000.

40 También los polímeros de policarboxilato copolimérico que, formalmente al menos, están formados a partir de un ácido policarboxílico insaturado, tal como ácido maleico, ácido citracónico, ácido itacónico y ácido mesacónico como el primer monómero, y un ácido monocarboxílico insaturado, tal como ácido acrílico o un ácido alfa-alkil C1-C4 acrílico como el segundo monómero. Tales polímeros están disponibles en BASF con el nombre comercial Sokalan® CP5 (forma neutralizada), Sokalan® CP7 y Sokalan® CP45 (forma ácida).

45 Los secuestrantes más preferidos son Dequest™ 2066 o DTPA.

Tensioactivo

50 Se prefiere que el procedimiento de blanqueo se realice en presencia de un tensioactivo. El uso de tensioactivos, por ejemplo, ayuda a retirar los materiales cerosos encontrados en el algodón. Para sustratos originados de pasta de algodón, no se encuentran sustratos hidrófobos y, por lo tanto, la necesidad de tensioactivos en el procedimiento de tratamiento no es tan preferida. En este sentido, se prefiere que un tensioactivo esté presente en el intervalo de 0,1 a 20 g/l, preferentemente de 0,5 a 10 g/l. Se prefiere que el tensioactivo sea un tensioactivo no iónico y más preferentemente biodegradable.

Parte experimental

Experimento 1: control de pH por adición continua de una solución de NaOH durante el procedimiento de blanqueo.

Se trató algodón en bruto con un valor de Blancura Berger de 5,5 +/- 1,0 como sigue: 6 gramos del algodón se sumergieron en vasos de precipitado de vidrio a temperatura controlada en una solución de 60 ml (relación tela/licor de 1/10) que contenía 20 microM de $[Mn_2O_3(Me_3-TACN)_2] (PF_6)_2 \cdot H_2O$, 2,3% de H_2O_2 (igual a 6,66 ml (35%)/l; p/p algodón wrt), 0,4 g/l de H5-DTPA (ex Akzo-Nobel; nombre comercial Dissolvine D50; pureza del 50%), el valor de pH se ajustó al nivel deseado (después de la corrección para las diferencias de temperatura), 2 g/l de Sandoclean™ PCJ (ex Clariant).

Se añadieron unas gotas de NaOH (1 M) para mantener el pH (dentro de 0,2 unidades de pH) durante 30 minutos de soluciones agitadas a de 75 a 80 °C. El pH se controló con un peachímetro. Posteriormente, las muestras de algodón se enjuagaron con 2 a 3 litros de agua desmineralizada caliente (80 °C), después se lavaron con cantidades elevadas de agua desmineralizada, se centrifugaron en una secadora centrífuga durante 3 minutos y se secaron durante una noche en condiciones ambiente. Las propiedades ópticas de las telas se midieron después usando un espectrofotómetro Minolta CM-3700d, usando valores L, a, b que se convirtieron en valores de Blancura Berger.

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

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

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

Los resultados de los experimentos se dan en la Tabla 1.

Tabla 1: Resultados de blancura (Berger) obtenidos usando 20 microM de $[Mn_2O_3 (Me_3-TACN)_2] (PF_6)_2 \cdot H_2O$ en una solución no tamponada con 0,2 g/l de DTPA a 80 °C durante 30 minutos.

pH(inicial)	pH(final)	BW	DT
9,75	7,3	51,0	0,4
10,0	9,5	63,1	0,8

Los resultados mostrados en la Tabla 1 indican que cuando se controla el pH (entrada 2), el efecto de blanqueo es mucho mayor que cuando se permite que el pH caiga por debajo de 8,0. Como un límite, el rendimiento de blanqueo en ausencia del catalizador de manganeso muestra 41,0 BW (a pH 10) en estas condiciones. Sin DTPA añadido, en presencia de catalizador, la blancura es de aproximadamente 10 BW menor que en el sistema con DTPA.

Experimento 2: control de pH por pretratamiento del algodón con NaOH/H2O2 sin catalizador y después reducción del pH a un nivel óptimo y adición del catalizador.

Se trató algodón en bruto con un valor de Blancura Berger de 5,5 +/- 1,0 como sigue: 6 gramos del algodón se sumergió en vasos de precipitado de vidrio a temperatura controlada en una solución de 60 ml (relación tela/licor de 1/10) que contenía 0,5 g/l de DTPA, 2 g/l de Sandoclean PCJ, 2,3% de H_2O_2 (igual a 6,66 ml (35%)/l; p/p algodón wrt), durante 15 minutos a 75 °C. Posteriormente, se añadió ácido sulfúrico (1 M) hasta que se alcanzó el pH deseado seguido de 20 microM de $[Mn_2O_3(Me_3-TACN)_2] (PF_6)_2 \cdot H_2O$ y la mezcla se dejó durante 15 minutos con agitación continua. No se añadió solución de NaOH durante el procedimiento de blanqueo en presencia del catalizador. Después del tiempo previsto, las telas se lavaron y secaron como se ha ejemplificado anteriormente. Los valores de blancura se expresan en unidades de Berger, como se ha definido anteriormente.

Los resultados se dan en la Tabla 2.

Tabla 2: Resultados de blancura (Berger) obtenidos usando 20 microM de $[Mn_2O_3 (Me_3-TACN)_2] (PF_6)_2 \cdot H_2O$ en una solución no tamponada con 0,2 g/l de DTPA a 75 °C durante 15 minutos, después de dejar que las telas se pre-trataran con NaOH/H₂O₂ durante 15 minutos a 75 °C (entrada 1) frente a la adición de catalizador al comienzo del experimento de blanqueo a pH 9,75.

Tabla 2

pH (etapa 1)	pH (etapa 2)	pH (final)	BW	DT
11	10	9,4	60,0	0,0
9,75		7,6	51,0	0,4

Los resultados en la Tabla 2 indican que la etapa de pretratamiento ofrece una gran ventaja en los resultados de blanqueo, en comparación con el experimento comparativo en el que se permitió que el catalizador blanqueara el sustrato empezando desde pH 10 sin una etapa de pre-tratamiento (entrada 2). Como un ejemplo comparativo, el blanqueo de telas a pH 11 sin catalizador, produjo un pH final de 9,9 y 51,0 puntos BW (0,9 DT).

5 **Experimento 3: inicio a pH 10,9 y dejando que el pH se reduzca durante la reacción de blanqueo.**

10 Un lote de algodón en bruto con un valor de Blancura Berger de 0 se trató como sigue: 6 gramos del algodón se sumergieron en vasos de precipitados de vidrio a temperatura controlada en una solución de 60 ml (relación tela/licor de 1/10) que contenía 10 microM de $[\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{Me}_3\text{-TACN})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 2,3% de H_2O_2 (igual a 6,66 ml (35%)/l; p/p algodón wrt), 0,4 g/l de H5-DTPA (ex Akzo-Nobel; nombre comercial Dissolvine D50; pureza del 50%) y 2 g/l de Sandoclean™ PCJ (ex Clariant). La temperatura del experimento fue de 77 °C.

15 El pH del agua que contenía Sandoclean, Na5DTPA, algodón y una cantidad apropiada de NaOH se determinó a temperatura ambiente, se calentó a 77 °C, el valor de pH se controló y después se añadió peróxido de hidrógeno. Después, se realizó una corrección para la adición de peróxido de hidrógeno añadiendo algo de NaOH extra. Después, se añadió el catalizador y se dejó durante 30 minutos en agitación. Las telas después se enjuagaron y lavaron como se ha descrito anteriormente. El pH de la solución después de la fase de blanqueo se determinó después de permitir que la solución se enfriara a temperatura ambiente. Como un experimento comparativo para determinar el efecto del compuesto de manganeso-triazacilononano, no se añadió catalizador. Los resultados se dan en la tabla a continuación. Los valores de blancura se expresan en unidades de Berger, como se ha definido anteriormente.

	pH (inicial)	pH (final)	BW	DT
Sin catalizador	10,7	9,6	51,5	0,6
Con catalizador	10,7	9,7	57,6	0,7

20 Los resultados mostrados en la tabla indican que a este pH el efecto del catalizador es significativo, en comparación con el experimento de referencia.

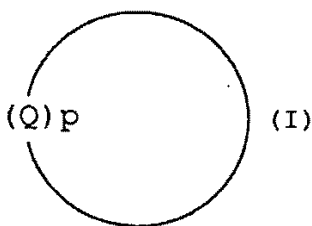
REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de blanqueo de un material de celulosa que comprende las siguientes etapas:

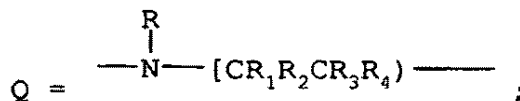
tratar el material de celulosa con una solución acuosa no tamponada, teniendo la solución acuosa un pH inicial de 8 a 11, comprendiendo la solución acuosa:

- 5 (i) un catalizador de metal de transición preformado, estando el catalizador de metal de transición presente en una concentración de 0,1 a 100 micromolar, y
- (ii) de 5 a 1500 mM de peróxido de hidrógeno,

10 en el que el pH de la solución acuosa se mantiene dentro de un intervalo operativo tal que el pH inicial no disminuye en más de 1,5 unidades de pH durante el tratamiento del material de celulosa en presencia del catalizador antes del enjuagado y, el catalizador de metal de transición preformado es un complejo mononuclear o dinuclear de un catalizador de metal de transición de Mn (III) o Mn (IV) en el que el ligando del catalizador de metal de transición es de fórmula (I):



en la que:



- 15 p es 3;
- R se selecciona independientemente entre: hidrógeno, alquilo C1-C6, CH₂CH₂OH y CH₂COOH, o uno de R está unido al N de otro Q a través de un enlace de etileno;
- 20 R1, R2, R3 y R4 se seleccionan independientemente entre: H, alquilo C1-C4 y alquil C1-C4-hidroxi, manteniéndose el pH de la solución acuosa dentro del intervalo operativo de 1,5 unidades de pH mediante un procedimiento seleccionado entre:

- 25 a) el material de celulosa se trata en primer lugar con NaOH y a un pH de 11 a 12 durante entre 2 y 120 minutos a una temperatura en el intervalo de 50 a 110 °C sin presencia del catalizador de manganeso, después de lo cual el pH se reduce al intervalo de pH de 9 a 11 y se trata adicionalmente en presencia del catalizador de manganeso durante entre 2 y 60 minutos a de 50 a 110 °C, añadiéndose peróxido de hidrógeno durante el primer tratamiento con NaOH y/o cuando el catalizador de manganeso está presente;
- 30 b) el material de celulosa se trata a un pH en el intervalo de 10 a 11 con secuestrante, H₂O₂, NaOH y el catalizador de manganeso mientras se permite que el pH se reduzca de forma natural como consecuencia del blanqueo; y
- c) el material de celulosa se trata con secuestrante, H₂O₂, NaOH y el catalizador de manganeso mientras se mantiene el pH en el intervalo de 8 a 11 por adición de NaOH acuoso.

2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que R1, R2, R3 y R4 se seleccionan independientemente entre: H y Me.

35 3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catalizador procede de un ligando seleccionado entre el grupo que consiste en 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).

4. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la sal de catalizador de metal de transición preformado preferentemente es un complejo dinuclear de Mn (III) o Mn (IV) con al menos un enlace de O²⁻.

40 5. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la solución acuosa comprende de 0,01 a 10 g/l de un secuestrante orgánico, seleccionándose el secuestrante entre: un secuestrante de aminofosfonato y un secuestrante de carboxilato.

6. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el secuestrante se selecciona entre: un secuestrante de aminofosfonato y un secuestrante de aminocarboxilato.
7. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el secuestrante es DTPA (ácido dietilentriamino pentaacético).
- 5 8. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la solución comprende de 5 a 100 mM de peróxido de hidrógeno.
9. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el pH inicial de la solución es entre 9 y 10,5.
- 10 10. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material de celulosa es algodón y se trata en primer lugar con NaOH y peróxido de hidrógeno a un pH de 11 a 12 durante entre 2 y 120 min a una temperatura en el intervalo de 50 a 110 °C sin presencia de un catalizador, después de lo cual el pH se reduce a entre pH 9 y 11 y se blanquea adicionalmente en presencia de catalizador entre 2 y 60 min a de 50 a 110 °C.
- 15 11. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que la primera etapa es entre 5 y 40 minutos a de 60 a 90 °C y la segunda etapa que contiene el catalizador es entre 5 y 40 min a de 60 a 90 °C.
12. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se usa una sonda de pH para controlar el pH del entorno del material de celulosa junto con un bucle de retroalimentación que controla la adición de ácido o base al material para mantener el pH dentro de ese intervalo.
13. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el intervalo es 1 unidad de pH.