

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 584 436**

21 Número de solicitud: 201630869

51 Int. Cl.:

**D06B 3/10** (2006.01)

**C25B 9/12** (2006.01)

**C25B 1/26** (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

22 Fecha de presentación:

**28.06.2016**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**27.09.2016**

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

**23.12.2016**

Fecha de la concesión:

**21.03.2017**

45 Fecha de publicación de la concesión:

**28.03.2017**

73 Titular/es:

**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA  
(80.0%)**

**Ctro. Apoyo a la Innovación, la Investigación y la  
Transferencia de Tecnología CTT, Edf. 6 G  
Camino de Vera, s/n  
46022 Valencia (Valencia) ES y  
UNIVERSITAT D'ALACANT / UNIVERSIDAD DE  
ALICANTE (20.0%)**

72 Inventor/es:

**QUIJADA TOMÁS, César;  
VITERO PÉREZ, Felipe Nicolás;  
MONLLOR PÉREZ, Pablo;  
BONET ARACIL, María Angeles y  
MORALLÓN NÚÑEZ, Emilia**

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

54 Título: **PROCEDIMIENTO ELECTROQUÍMICO PARA EL BLANQUEO DE TELAS QUE CONTIENEN FIBRAS CELULÓSICAS NATURALES**

57 Resumen:

Procedimiento electroquímico para el blanqueo de telas que contienen fibras celulósicas naturales.

La presente invención se refiere a un procedimiento de blanqueo electroquímico de telas crudas que comprenden fibras celulósicas naturales, que comprende las etapas de a) sumergir la tela en un tanque que contiene una disolución de un cloruro de un metal alcalino a un pH igual o superior a 7, donde la disolución está en contacto con al menos un ánodo y al menos un cátodo; y b) llevar a cabo una electrólisis de la sal alcalina de cloruro en disolución para obtener hipoclorito.

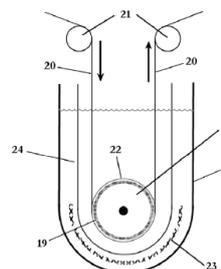


FIG. 4

ES 2 584 436 B2

**Procedimiento electroquímico para el blanqueo de telas que contienen fibras  
celulósicas naturales**

**DESCRIPCIÓN**

5

La presente invención se refiere a un procedimiento de blanqueo de telas que contienen fibras celulósicas naturales, específicamente a un procedimiento de blanqueo electroquímico en el que se genera hipoclorito/ácido hipocloroso como especie activa. La presente invención se puede encuadrar en el campo de la industria  
10 textil.

**ESTADO DE LA TÉCNICA**

15

Las fibras celulósicas crudas contienen una cantidad significativa de impurezas no celulósicas naturales. Entre los componentes no celulósicos naturales se encuentran las hemicelulosas, pectinas, ceras naturales, proteínas y, excepto en las fibras de algodón, lignina. Además estos componentes se encuentran junto con materia coloreada de composición química compleja, que confieren un típico color marrón-amarillento.

20

25

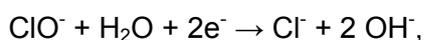
Por otro lado, las telas celulósicas crudas suelen contener un recubrimiento de materiales poliméricos o colas, añadidos para minimizar la ruptura de los hilos durante el proceso de producción. La presencia de todas estas sustancias no celulósicas hace que el sustrato textil sea poco hidrófilo y muy heterogéneo desde el punto de vista de la blancura, absorbencia y composición química, lo que impide tintadas o acabados uniformes. En el proceso de producción textil una de las etapas primordiales es la preparación o pretratamiento, que comprende un conjunto de operaciones dedicadas a eliminar la máxima cantidad de material no celulósico. El blanqueo es la parte central de las operaciones de preparación del material textil, y consiste en la  
30 eliminación de la materia coloreada para proporcionar un aspecto de blanco puro a las fibras. Al mismo tiempo es capaz de eliminar parte de otras impurezas.

En la práctica mayoría de los casos, el blanqueo de fibras celulósicas se realiza mediante el contacto del material textil con una disolución acuosa de un agente blanqueador oxidativo, que se va agotando durante el proceso. Tradicionalmente se ha usado el hipoclorito sódico por ser un método de bajo coste y rápido a temperatura ambiente. Sus principales desventajas son: 1) es un reactivo corrosivo y perjudicial para el medio ambiente y, por tanto, su transporte, almacenamiento y manipulación presentan riesgos cuya prevención requiere normas exigentes de seguridad industrial, 2) la estabilidad del reactivo almacenado no es muy alta, lo que obliga a determinar frecuentemente el contenido exacto de cloro activo a fin de evitar una falta de reproducibilidad en el blanqueo y 3) los efluentes producidos contienen niveles de compuestos organohalogenados absorbibles (AOX) y cloroformo superiores a los permitidos, con lo que deben ser tratados antes de su vertido. Adicionalmente, los baños de blanqueo químico contienen una serie de auxiliares tales como detergentes, tensioactivos u otros, necesarios para lograr un blanqueo óptimo y uniforme. Este tipo de sustancias implican un aumento de la carga contaminante de los efluentes de blanqueo.

La aplicación potencial de técnicas electroquímicas para el blanqueo de tejidos ha sido descrita en la literatura. Kokot *et al.* (*Textile Res. J.*, 63 (1993) 313) y Fukatsu *et al.* (*Textile Res. J.*, 69 (1999) 769) examinaron el blanqueo y daño estructural producido en fibras de algodón sometidas a electrólisis con electrodos de Pt en electrolitos que contienen  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaOH}$ . El efecto se atribuyó a la formación de radicales hidroxilo en el ánodo durante la electrogeneración de oxígeno, así como en el cátodo. Fukatsu *et al.* (*Textile Res. J.*, 70 (2000) 340), también estudiaron la decoloración electroquímica de tejidos de algodón tintados con colorantes reactivos utilizando un ánodo de Pt. Estos autores observaron una decoloración significativa en presencia de cloruro potásico, como consecuencia de la electro-generación de hipoclorito. Bechtold *et al.* (*J. Appl. Electrochem.*, 36 (2006) 287) describieron un proceso para la decoloración de índigo en tejidos vaqueros, mediante la generación electroquímica de hipoclorito a partir de disoluciones de cloruro de sodio. En lo que se refiere al blanqueo de algodón y otros materiales textiles, la patente GB190104014A reivindica el diseño de una planta para la producción electrolítica de un licor de blanqueo a partir de sal común. Dicho licor se almacena hasta su uso posterior. Cuando éste es requerido, se extrae la cantidad de licor necesaria, que se traslada a

un tanque o tina de blanqueo, donde se pone en contacto con el material textil y se recircula por rociado hasta la finalización del proceso de blanqueo. En la patente US579236A se describe un electrolizador diseñado para el blanqueo de materiales fibrosos, que genera agentes blanqueadores por descomposición electrolítica de sales de metal alcalino y los medios para introducir el material en el electrolizador en contacto con los electrodos. Respecto a otros materiales lignocelulósicos crudos, la generación electrolítica de oxidantes clorados (cloro, ácido hipocloroso e hipoclorito) también se ha propuesto como una tecnología viable para la delignificación y blanqueo de pulpa de madera en la industria del papel. En la patente US4617099 se describe un proceso que comprende una etapa de cloración electroquímica, una etapa de extracción de la pulpa en suspensión y una etapa final de blanqueo con hipoclorito electrogenerado. En la primera etapa la electrólisis se realiza en un electrolito que contiene NaCl 0,5-2,5%, pH 0-2 y una densidad de corriente de 0,04 a 0,16 A/cm<sup>2</sup>. En la última etapa el pH se fija entre 8 y 12, manteniendo el resto de condiciones de electrólisis. Se utiliza un reactor electroquímico cilíndrico con un ánodo en forma de disco al fondo del reactor y un cátodo paralelo en forma de malla.

El blanqueo electroquímico, definido como un proceso en el cual los agentes blanqueadores ejercen su acción sobre los materiales textiles en el momento de ser generados mediante descomposición electrolítica de un precursor adecuado, presenta una serie de importantes ventajas sobre el proceso químico convencional. El agente blanqueador se produce a demanda a partir de un precursor inocuo y fácilmente almacenable. Por ejemplo, en el caso del blanqueo electroquímico con hipoclorito se emplea un cloruro de un metal alcalino, preferiblemente NaCl por ser el más abundante y barato. Así se eliminan los costes y los riesgos relacionados con el transporte, almacenaje y manipulación de productos corrosivos y peligrosos, como el hipoclorito. La electrólisis es una tecnología muy versátil, ya que el electrón puede ser dosificado con una energía (voltaje) y una cantidad (corriente eléctrica) ajustada de forma muy precisa, por lo que el control en la formación de oxidantes es simple, preciso y reproducible. Durante el proceso de blanqueo el precursor se regenera. Por ejemplo, la acción oxidante del hipoclorito se debe a la semi-reacción:



con lo que se recupera la mayor parte del cloruro consumido en la electro-generación. De esta forma el baño de blanqueo puede ser reutilizado con una mínima adición de disolución de NaCl. En comparación con el blanqueo químico, donde el agente blanqueador debe ser repuesto conforme se agota, la regeneración del precursor  
5 supone un importante ahorro en reactivos y agua, así como un menor volumen de efluentes. Así, el blanqueo electroquímico es económicamente ventajoso y más respetuoso con el medio ambiente.

### **DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION**

10

La presente invención se refiere a un procedimiento electroquímico de blanqueo de telas crudas que comprenden fibras celulósicas. El agente blanqueador se genera por electrólisis. Este procedimiento se puede aplicar también a la decoloración de telas tintadas. El blanqueo de la tela puede realizarse en un depósito o tanque anexo a la  
15 celda electroquímica (o tanque electroquímico) o bien en el interior de la misma.

La presente invención tiene las siguientes ventajas:

20

25

- se eliminan los costes y riesgos del transporte, almacenaje y manipulación de grandes cantidades de reactivos corrosivos, tóxicos o inestables al generar el cloro activo necesario para el blanqueo in situ a partir de disoluciones de un cloruro de un metal alcalino,
- el cloruro precursor se regenera durante el proceso de blanqueo con lo que se reduce considerablemente el consumo de materia prima y el volumen de efluentes residuales,
- las densidades de corrientes necesarias son muy bajas y por tanto su eficiencia en corriente de generación de cloro es alta, lo que implica un menor consumo eléctrico.

30

Un primer aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de blanqueo electroquímico de telas crudas que comprenden fibras celulósicas naturales, que comprende las siguientes etapas:

a) sumergir la tela en un tanque que contiene una disolución de un cloruro de un metal alcalino a un pH igual o superior a 7, preferiblemente superior a 7 donde la disolución está en contacto con al menos un ánodo y al menos un cátodo;

- 5 b) llevar a cabo una electrólisis del cloruro del metal alcalino en disolución para obtener hipoclorito.

Preferiblemente la electrólisis es galvanostática.

- 10 Por fibras celulósicas naturales se entienden fibras que comprenden celulosa, es decir, fibras de origen vegetal.

El cloruro de un metal alcalino comprende cloruros seleccionados de cloruros de litio, sodio, potasio, rubidio, cesio y cualquiera de sus mezclas, preferiblemente el cloruro  
15 comprende cloruro de sodio. Preferiblemente es cloruro de sodio.

En el ánodo se produce la oxidación del ion cloruro a cloro, y en el cátodo se produce la reducción del agua para generar hidrógeno e iones hidroxilo. Durante la electrólisis el cloro disuelto se hidroliza rápidamente a ácido hipocloroso o a hipoclorito, o a una  
20 mezcla de ambos según el pH del electrolito.

En una realización del primer aspecto de la presente invención, las telas comprenden fibras seleccionadas de entre algodón, fibra de coco, ceiba, lino, cáñamo, ramio, yute, esparto, abacá, formio, henequén, miraguano, posidonia oceánica y cualquiera de sus  
25 mezclas, preferiblemente las telas comprenden fibras seleccionadas de entre algodón, lino, cáñamo y cualquiera de sus mezclas, más preferiblemente la tela comprende algodón.

El algodón es la fibra vegetal procedente de las semillas de la planta del algodón, un  
30 arbusto del género *Gossypium*, principalmente *Gossypium arboreum* L., *Gossypium barbadense* L., *Gossypium herbaceum* L., *Gossypium hirsutum* L. La fibra de coco es la fibra obtenida del *Cocos nucifera*. La fibra de ceiba es la fibra que se obtiene del árbol ceiba, también llamado lupuna, bonga o bongo, pochote o kapok, de nombre

científico *Ceiba pentandra*. El lino, es una fibra que se obtiene del lino o linaza, *Linum usitatissimum*. El cáñamo, también llamado cáñamo industrial, es la fibra que se obtiene de las variedades de planta *Cannabis*. El ramio es una fibra que se obtiene de la corteza del ramio, *Boehmeria nivea*. El yute es una fibra que se obtiene de la planta herbácea yute *Corchorus capsularis* y también del *Corchorus olitorius*. El abacá, también llamado cáñamo de Manila es una fibra obtenida del abacá (*Musa textilis*). El formio, también conocido como harakeke o lino de Nueva Zelanda es la fibra que se extrae de la planta *Phormium tenax*. El henequén es la fibra que se obtiene del *Agave fourcroydes*. El miraguano es la fibra que se obtiene del miraguano o yuraguana, *Coccothrinax miraguama*. La posidonia oceánica es la fibra que pertenece a la familia *Posidoniaceae*.

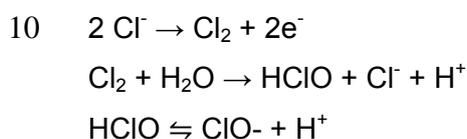
En una realización del primer aspecto de la presente invención, el pH de la disolución está entre 8 y 12, preferiblemente entre 8,5 y 10,5. En este intervalo de pH las especies de cloro activo predominantes son una mezcla de ácido hipocloroso e hipoclorito, o bien hipoclorito. En celdas divididas el pH óptimo del compartimento anódico se ajusta con un tampón o mediante adición de álcali. En celdas no divididas, los iones hidroxilo formados en el cátodo reaccionan con el ácido hipocloroso, de forma que el pH se sitúa espontáneamente en el rango preferido entre 8,5 y 10,5.

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, la densidad de corriente del ánodo está entre 4 A/m<sup>2</sup> y 250 A/m<sup>2</sup>, preferiblemente la densidad de corriente del ánodo está entre 8 A/m<sup>2</sup> y 100 A/m<sup>2</sup>. En una realización preferida, la corriente se aplica en modo pulsado, con disminuciones o interrupciones periódicas de la corriente. Esto produce una disminución en el coste operacional del procedimiento. Durante el período de paso de corriente se generan el hipoclorito/ácido hipocloroso, mientras que en el período de interrupción-disminución estos se consumen como consecuencia de su reacción con la tela. Preferiblemente la corriente se mantiene constante durante 0,5 a 1 h y posteriormente se interrumpe durante 5 a 15 min, para después recuperar su valor inicial durante otros 5 a 15 min. Cuando el material del cátodo sea susceptible de degradación por corrosión en un medio de alto contenido en cloruro, la corriente no se interrumpe sino que se reduce a un valor adecuado para mantener el electrodo protegido catódicamente. Esta secuencia se repite hasta alcanzar el grado de blanco deseado.

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, la concentración del cloruro del metal alcalino está entre 10 g/l y 80 g/l, preferiblemente entre 20 g/l y 30 g/l.

5

Las especies de cloro activo se generan por oxidación en el ánodo de los iones cloruro presentes en un electrolito acuoso de cloruro de un metal alcalino, conforme a las reacciones siguientes:



15 En otra realización del primer aspecto de la presente invención, la electrólisis se lleva a cabo durante un tiempo de 1 a 4 horas.

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, la relación de baño (kilos de tela por litro de disolución) está comprendida entre 1/100 Kg/l y 1/400 kg/l.

20 En otra realización del primer aspecto de la presente invención, la relación entre el área del ánodo y el volumen de la disolución está comprendida entre  $0,1 \text{ cm}^{-1}$  y  $0,6 \text{ cm}^{-1}$ .

25 En otra realización del primer aspecto de la presente invención, la temperatura del proceso está comprendida entre  $15^\circ\text{C}$  y  $65^\circ\text{C}$ . Conforme la temperatura aumenta, crece la velocidad de blanqueo y disminuye el tiempo necesario de electrólisis, aunque se produce una mayor degradación de la tela manifestada por una pérdida de resistencia a la tracción.

30 En otra realización del primer aspecto de la presente invención, la disolución comprende además un humectante. Preferiblemente la concentración del humectante es de  $50 \mu\text{g/l}$  a  $400 \mu\text{g/l}$  de disolución, más preferiblemente la concentración del humectante es de  $100 \mu\text{g/l}$  a  $300 \mu\text{g/l}$ .

Un humectante es un tensioactivo con un balance o equilibrio hidrófilo-lipofílico (HLB) medio. Cuando se disuelve en agua, hace disminuir el ángulo de contacto, mojando o humectando mayor proporción de superficie.

5

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, el ánodo y/o el cátodo tiene forma de electrodo de placas, de rejilla, de malla expandida o de espuma. Particularmente útiles son los electrodos en forma de malla expandida, por su mayor flexibilidad, economía en la utilización del material de base, facilidad en el intercambio de electrolito y flujo transversal, así como la facilidad para la evacuación de gases.

10

Por electrodo de placa se entiende un electrodo plano, delgado (de fino espesor) y de forma rectangular, no poroso y formado por caras lisas o rugosas.

15

Por electrodo de rejilla se entiende un electrodo formado por una serie de pletinas o hilos rígidos colocados paralelamente, uniformemente espaciados y unidos entre sí por pletinas o hilos separadores uniformemente soldados perpendicularmente y dispuestos de forma equidistante, de forma tal que se forman huecos de contorno cuadrado o rectangular.

20

Por electrodo de malla expandida se entiende un electrodo formado por una estructura que contiene huecos en forma de rombo de aspecto y tamaño regular, rodeados por barras de metal de un determinado grosor y anchura interconectadas entre sí sin necesidad de estar tejidas o soldadas.

25

Por electrodo de espuma se entiende un electrodo con una estructura isotrópica de poros abiertos de tamaño micrométrico interconectados entre sí y distribuidos aleatoriamente, para conferir permeabilidad, una alta relación de área superficial-volumen y baja densidad.

30

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, el ánodo comprende un material conductor que comprende Ti, Ta, Nb, Zr o cualquiera de sus mezclas con un recubrimiento seleccionado de Pt, óxidos de Pt, óxidos mixtos de Ti-Ru, óxidos mixtos de Ti-Ir, óxidos mixtos de Ti-Ru-Ir y cualquiera de sus mezclas. El material

conductor comprende los metales citados, cualquiera de sus mezclas, y también aleaciones que comprendan dichos metales o mezclas. Por óxidos de Pt se entiende PtO, PtO<sub>2</sub>, PtO<sub>3</sub>, Pt<sub>3</sub>O<sub>4</sub> o cualquiera de sus mezclas. Por óxidos mixtos de Ti-Ru, óxidos mixtos de Ti-Ir y óxidos mixtos de Ti-Ru-Ir se entienden óxidos que  
5 comprendan las mezclas de metales citadas, en cualquier proporción y con cualquier estado de oxidación. Preferiblemente el ánodo comprende un material conductor que comprende Ti con un recubrimiento de óxidos mixtos de Ti-Ru-Ir. Los óxidos mixtos de Ti-Ru-Ir suelen ser TiO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>.

10 En otra realización del primer aspecto de la presente invención, el cátodo comprende acero inoxidable, níquel o titanio con un recubrimiento de Pt o de óxidos de Pt.

Cuando el cátodo es de níquel puede ser de espuma de níquel. Por espuma de níquel se entiende un electrodo de espuma que está formado por níquel metálico.

15

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, el cátodo y/o ánodo comprenden un material conductor que comprende Ti, Ta, Nb, Zr, Si, SiC o cualquiera de sus combinaciones con un recubrimiento de diamante o diamante dopado con un elemento seleccionado de entre B, N, P y S preferiblemente el recubrimiento es  
20 diamante dopado con B.

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, el ánodo y el cátodo no están separados por una membrana de intercambio iónico. Preferiblemente, la distancia interelectródica es de 0,8 a 1,5 cm, más preferiblemente de 1,2 cm.

25

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, el ánodo y el cátodo están en compartimentos separados por una membrana de intercambio iónico. En el compartimiento catódico se emplea preferiblemente un volumen similar o inferior al del compartimiento anódico. Preferiblemente ambos electrodos están sumergidos en  
30 disoluciones del mismo cloruro de metal alcalino. Preferiblemente, la distancia entre electrodos y membrana es de 0,8 a 1,5 cm, más preferiblemente de 1,2 cm. Para obtener el rango de pH preferido usando la disposición dividida puede ser necesaria la

adición periódica de cantidades adecuadas de álcali, como por ejemplo NaOH o Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, o bien un tampón.

5 La regeneración del cloruro en el proceso de blanqueo permite la reutilización del baño para el blanqueo de lotes sucesivos de tela, con una adición mínima de disolución de NaCl según las necesidades.

10 En otra realización del primer aspecto de la presente invención, la electrólisis del cloruro del metal alcalino tiene lugar en el mismo tanque en el que la tela está sumergido (disposición in situ).

15 En otra realización del primer aspecto de la presente invención, el tanque comprende un compartimento de flujo rectangular con orificio de entrada de electrolito (7) y un compartimento de flujo rectangular con orificio de salida de electrolito (8).

20 La figura 1 ilustra una celda electroquímica o tanque tipo filtro prensa no dividida modificada para insertar la tela a blanquear en su interior. La celda consta de compartimentos de flujo: uno con orificio de entrada (7) y el otro con orificio de salida de electrolito (8).

25 En otra realización del primer aspecto de la presente invención, a la entrada del tanque hay un conjunto de mallas de un material químicamente inerte (9), que actúan como promotores de turbulencia. Las mallas pueden estar conformadas preferiblemente por materiales escogidos de entre fibra de vidrio, teflón o sus mezclas.

30 En otra realización del primer aspecto de la presente invención la tela (10) está en contacto con al menos una cara del ánodo, preferiblemente la tela (10) se dispone en contacto con ambas caras del ánodo (11).

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, la tela (10) está comprimida entre al menos dos ánodos (14) conectados de forma monopolar. La figura 2 muestra un detalle de otra realización preferida en la que la tela (10) se encuentra comprimido entre tres ánodos (14) conectados en forma monopolar. El

número de piezas de tela en el interior de la celda se puede aumentar fácilmente apilando sucesivos conjuntos tela-ánodo.

5 El electrolito entra en la celda o tanque por la cámara de flujo inferior, atraviesa la tela (10), el ánodo (11) y el cátodo (12) hasta llegar finalmente al compartimento de salida superior. Entre todos estos elementos se intercala una serie de juntas o espaciadores (13). Tanto el ánodo (11) como el cátodo (12) son electrodos porosos o en forma de malla o rejilla, permeables al electrolito. La distancia interelectródica es preferiblemente de 0,3 cm a 0,8 cm, más preferiblemente de 0,5 cm.

10

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, el tanque comprende una membrana selectiva de iones (16).

15 En otra realización del primer aspecto de la presente invención, la electrólisis del cloruro del metal alcalino tiene lugar en el mismo tanque en el que la tela está sumergida y el tanque (17) comprende medios de conducción (18, 21) para conducir la tela (20), donde los medios de conducción comprenden:

20 - al menos dos rodillos giratorios de arrastre (21); donde al menos uno de los rodillos giratorios de arrastre conduce la tela hacia el interior tanque (17) y al menos uno de los rodillos giratorios de arrastre conduce la tela hacia fuera del tanque;

- un rodillo giratorio central (18), para girar la tela en el interior del tanque; donde el ánodo (19) está dispuesto alrededor del rodillo giratorio central (18). Preferiblemente el ánodo está rodeado de una malla flexible y químicamente inerte. Preferiblemente la malla flexible es de un material seleccionado de entre fibra de vidrio, teflón y cualquiera de sus mezclas. Particularmente apropiada es una malla de 25 fibra de vidrio recubierta de teflón. En una realización particular, de manera previa a la etapa (a), se realiza una electrólisis parcial del cloruro del metal alcalino en disolución. Es decir, se realiza una pre-electrólisis para alcanzar una concentración adecuada de cloro activo, antes de introducir la tela cruda en el tanque auxiliar. Preferiblemente, se 30 usa una densidad de corriente anódica de  $250 \text{ A/m}^2$  durante un período de una hora.

Preferiblemente, el cátodo (23) está separado del ánodo (19) y de la tela (20) por un separador (24), más preferiblemente el separador (24) es una membrana selectiva de iones. Preferiblemente, el cátodo (23) tiene forma de malla.

Preferiblemente, la velocidad de rotación de los rodillos giratorios (18, 21) está entre 10 m/min y 150 m/min.

5 La figura 3 muestra otra realización preferida en la que se utiliza una celda tipo filtro-prensa dividida modificada para albergar tela en su interior. Además de los elementos descritos en la figura 1, esta celda consta de una cámara de flujo de salida para el anolito (15) y una membrana selectiva de iones (16). El compartimento de flujo superior dispone de orificio de entrada y salida para la recirculación de catolito. En el compartimento catódico se emplea preferiblemente un volumen similar o inferior al del  
10 compartimento anódico. El electrolito empleado como catolito es preferiblemente cloruro de sodio. La distancia entre electrodos y membrana es preferiblemente de 0,8 a 1,5 cm, más preferiblemente 1,2 cm. Para obtener el rango de pH preferido usando la disposición dividida puede ser necesaria la adición periódica de cantidades adecuadas de álcali, como por ejemplo hidróxido sódico o carbonato sódico, o bien la  
15 adición de un tampón.

Sorprendentemente, empleando corrientes más bajas el contacto entre la tela y el ánodo proporciona grados de blanco semejantes a los obtenidos en la realización ex situ, descrita en la figura 5, con el consiguiente ahorro en el consumo eléctrico.

20

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, el blanqueo electroquímico se hace por inserción de la tela en el interior de la celda electroquímica (disposición in situ) mediante rodillos de arrastre. La tela a blanquear se mueve hacia el interior de la celda electroquímica con ayuda rodillos de arrastre, para finalmente ser extraída de nuevo de la celda y vuelta a introducir en ciclos sucesivos. La figura 4 muestra un esquema de la celda electroquímica, que comprende un tanque (17) y un rodillo central giratorio (18), alrededor del cual se dispone un ánodo cilíndrico flexible o en forma de malla o rejilla (19). La tela (20) atraviesa la celda en contacto con el ánodo giratorio gracias a rodillos de arrastre (21) dispuestos en el exterior del tanque.  
25  
30 Opcionalmente, se puede rodear el ánodo con una malla o tela porosa cilíndrica flexible (22), de modo que forme parte del conjunto giratorio. La finalidad de este elemento es la de quedar intercalado entre el ánodo y la tela cruda. Esta malla o tela está constituida por un material químicamente inerte, escogido de entre fibra de vidrio, teflón o sus mezclas. Particularmente apropiada es una malla de fibra de vidrio

recubierta de teflón. El cátodo es un electrodo hemisférico (23), preferiblemente en forma de malla para facilitar la evacuación de gases. En otra realización preferida el propio tanque (17) puede funcionar como cátodo si está formado por un material conductor químicamente estable, típicamente acero inoxidable. La tela es  
 5 continuamente recirculada a través del reactor electroquímico hasta que se alcance el índice de blanco deseado.

En una configuración no dividida, se incrementa la velocidad de transporte de materia gracias al efecto hidrodinámico del ánodo giratorio y la agitación producida por las  
 10 burbujas de gas formadas en los electrodos. Típicamente la distancia interelectrónica es de 1 a 10 cm. Opcionalmente se puede intercalar un separador (24), preferiblemente una membrana selectiva de iones, entre los electrodos. Típicamente la distancia entre electrodo y separador es de 1 a 5 cm.

15 Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a una celda electroquímica para el blanqueo electroquímico de telas (20) que comprende:

- un tanque (17) destinado a contener una disolución de cloruro de un metal alcalino;
- electrodos (19, 23) para llevar a cabo la electrólisis;
- medios de conducción (18, 21) para conducir la tela (20);

20 donde los medios de conducción comprenden:

- al menos dos rodillos giratorios de arrastre (21); donde al menos uno de los rodillos giratorios de arrastre conduce la tela hacia el interior tanque (17) y al menos uno de los rodillos giratorios de arrastre conduce la tela hacia fuera del tanque;
- un rodillo giratorio central (18), para girar la tela en el interior del tanque;

25 donde el ánodo (19) está dispuesto alrededor del rodillo giratorio central (18). Esta configuración permite que la tela esté en contacto con el ánodo de manera que el hipoclorito difunde localmente.

Preferiblemente, el cátodo (23) está separado del ánodo (19) y de la tela (20) por un  
 30 separador (24), más preferiblemente el separador (24) es una membrana selectiva de iones. Preferiblemente, el cátodo (23) tiene forma de malla.

En otra realización del segundo aspecto de la presente invención, el ánodo está rodeado de una malla flexible y químicamente inerte. Preferiblemente la malla flexible

es de un material seleccionado de entre fibra de vidrio, teflón y cualquiera de sus mezclas. Particularmente apropiada es una malla de fibra de vidrio recubierta de teflón.

- 5 Un tercer aspecto de la presente invención se refiere al uso de la celda electroquímica tal y como se ha descrito anteriormente para el blanqueo de telas que comprenden fibras celulósicas naturales.

10 La electrólisis del cloruro del metal alcalino puede tener lugar en un segundo tanque comunicado con el tanque que contiene la tela (disposición ex situ).

Esta realización está ilustrada en la figura 5. La tela se sumerge en un tanque o depósito (1) anexo al tanque donde se efectúa la electrólisis, la celda electroquímica (3). El tanque (1) puede estar en continua agitación mediante un agitador mecánico (2). El tanque (1) y el tanque de la celda electrolítica (3) están conectados mediante un sistema de recirculación de la disolución que comprende el cloruro de metal alcalino (4). Preferiblemente, la disolución se bombea entre los tanques. Esta disolución es impulsada por un sistema de bombeo (5) desde la celda electrolítica al tanque (1) y viceversa. Preferiblemente el caudal de flujo entre tanques está comprendido entre 25 l/h y 100 l/h, más preferiblemente el caudal de flujo entre 30 l/h y 60 l/h. La temperatura se mantiene mediante un intercambiador de calor (6). La corriente eléctrica se aplica mediante una fuente de alimentación de corriente continua. En una realización particular, de manera previa a la etapa (a), se realiza una electrólisis parcial del cloruro del metal alcalino en disolución. Es decir, se realiza una pre-electrólisis para alcanzar una concentración adecuada de cloro activo, antes de introducir la tela cruda en el tanque auxiliar. Preferiblemente, se usa una densidad de corriente anódica de  $250 \text{ A/m}^2$  durante un período de una hora.

En este caso se puede emplear una celda electroquímica tipo filtro-prensa convencional, situando la tela a tratar en un depósito o reservorio anexo en el cual el electrolito recibido de la celda electroquímica es continuamente agitado y recirculando de nuevo a la celda o tanque electroquímico. El reactor tipo filtro-prensa ha sido descrito por Molina *et al.* (*Design and Development of Filter-Press Type Electrochemical Reactors for their Application in the Resolution of Environmental*

*Problems*, Cap. IV, p 383, en “*Trends in Electrochemistry and Corrosion at the Beginning of the 21<sup>st</sup> Century*”, Ed. P.L. Cabot y E. Brillas, 2004). Este reactor puede configurarse en una disposición no dividida, con un compartimento común para ánodo y cátodo, o bien en una disposición dividida que comprende un compartimento  
5 anódico y un compartimento catódico separados por ejemplo por un separador poroso, preferiblemente por una membrana de intercambio iónico. Este tipo de reactor puede estar formado por electrodos paralelos en forma de placa o de malla, un conjunto de juntas y espaciadores, uno o varios distribuidores de flujo con orificios de entrada y salida para el bombeo de la solución que comprende el cloruro de metal  
10 alcalino desde un tanque o depósito auxiliar, y puede tener separadores con diafragmas cerámicos porosos o membranas de intercambio iónico. Los distribuidores de flujo estarían integrados en las cámaras o compartimentos electródicos. El conjunto se puede comprimir con ayuda de placas de apriete. El área del electrodo puede ser fácilmente aumentada mediante el apilamiento de diversas celdas o pares de ánodo y  
15 cátodo. El reactor preferiblemente consta de una sola celda y dispone de compartimentos de flujo rectangulares y de un sistema promotor de turbulencia para facilitar el transporte de materia y la evacuación de burbujas.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus  
20 variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

25

### **BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS**

**FIG. 1.** Esquema expandido de la sección transversal de una celda electroquímica no dividida modificada para ubicar la tela en contacto con el ánodo.

30 **FIG. 2.** Disposición multiánodo con conexión monopolar.

**FIG. 3.** Esquema expandido de la sección transversal de una celda electroquímica dividida modificada para ubicar tela en contacto con el ánodo.

**FIG. 4.** Esquema de una celda electroquímica con arrastre de tela por sistema de rodillos y contacto con ánodo rotatorio.

**FIG. 5.** Esquema del proceso electroquímico de blanqueo de telas ex situ.

## 5 EJEMPLOS

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la efectividad del producto de la invención.

### 10 **Ejemplo 1. Variación del índice de blanco de un tejido de algodón crudo durante el blanqueo electroquímico “ex situ” en reactor filtro-prensa convencional no dividido**

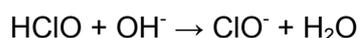
En un depósito o tanque auxiliar se vierte 1 l de disolución acuosa de NaCl de  
15 concentración 20 g/l. La entrada y salida del depósito se conectan con la salida y entrada de un reactor convencional filtro-prensa que comprende un ánodo de titanio expandido recubierto de una mezcla de dióxidos de Ti, Ru e Ir y un cátodo formado por una malla de acero inoxidable AISI 304, ambos rectangulares y de 100 cm<sup>2</sup> de área proyectada, y sin ningún tipo de separación. El electrolito es recirculado por el  
20 sistema con ayuda de una bomba centrífuga con un caudal de 50 l/h.

El tejido de algodón crudo es un tejido de calada con un gramaje de aproximadamente 210 g/m<sup>2</sup> y un índice de blanco CIE ( $W_{CIE}$ ) de aproximadamente 16. Una cantidad de tejido adecuada para mantener una relación de baño 1/100 se introduce en el  
25 depósito, donde permanece sumergida durante 30 min antes de comenzar la electrólisis, con el fin de permitir el mojado de la tela y una penetración más rápida del cloro activo producido.

La electrólisis se realiza pasando una corriente continua constante entre los  
30 electrodos mediante una fuente de alimentación DC. La densidad de corriente anódica aplicada es de 100 A/m<sup>2</sup>. Durante el proceso la temperatura se mantiene constante a 25°C. El pH del electrolito se incrementa rápidamente en los instantes iniciales y se estabiliza en un intervalo de aproximadamente 8,5 y 10,5, en el cual la especie de

cloro libre predominante es el ion hipoclorito. Este valor de pH se alcanza debido a la mezcla y neutralización del ácido débil HClO,  $pK_a(25^\circ\text{C})= 7,5$ , formado por hidrólisis del cloro generado en el ánodo con los iones hidroxilo formados en el cátodo en la formación de gas de hidrógeno:

5



El experimento se repite con muestras idénticas de tela durante diferentes tiempo de electrólisis, tras los cuales el tejido se retira del tanque, se lava con agua, se neutraliza mediante adición de HCl y se somete a un tratamiento anticloro consistente en un lavado en disolución de bisulfito sódico 2 g/l. Finalmente se lava con agua y se seca a  $60^\circ\text{C}$  durante 120 minutos antes de realizar la medida del índice de blanco. En otro conjunto de experimentos el electrolito contiene 200  $\mu\text{g}$  de humectante Leophen RA (BASF), que es una sal sódica no hidrolizable de un éster del ácido sulfosuccínico, y se omite el tiempo de espera previo a la electrólisis.

15

Los resultados se resumen en la tabla 1.

Tiempo (min)	$W_{\text{CIE}}$	
	Sin humectante	Con humectante
0	16,4	16,4
30	29,4	52,7
60	40,0	65,2
120	55,8	70,7
240	69,9	74,3

Tabla 1. Variación del índice de blanco ( $W_{\text{CIE}}$ ) de un tejido de algodón crudo durante el blanqueo electroquímico "ex situ" en reactor filtro-prensa convencional no dividido.

20

A efectos comparativos, el índice de blanco del tejido sometido a un procedimiento industrial de blanqueo químico oxidativo es de 69,7.

El procedimiento electroquímico de blanqueo preserva las propiedades mecánicas del tejido, que sufre pérdidas de resistencia a la tracción inferiores al 10%.

25

**Ejemplo 2. Efecto de la temperatura en el blanqueo electroquímico “ex situ” de un tejido de algodón crudo en reactor filtro-prensa convencional no dividido**

- 5 En el presente ejemplo el tejido y los electrodos son los mismos que los empleados en el ejemplo 1.

En un depósito o tanque auxiliar se vierte 1 l de disolución acuosa de NaCl de concentración 20 g/l y sin adición de ningún tipo de humectante. La entrada y salida del depósito se conectan con la salida y entrada de un reactor convencional filtro-prensa de las mismas características que en el ejemplo anterior. El electrolito es recirculado por el sistema con ayuda de una bomba centrífuga con un caudal de 50 l/h.

- 15 Una cantidad de tejido adecuada para mantener una relación de baño 1/100 se introduce en el depósito, donde permanece sumergida durante 30 min antes de comenzar la electrólisis, con el fin de permitir el mojado de la tela y una penetración más rápida del cloro activo producido.

- 20 La electrólisis se realiza pasando una corriente continua constante entre los electrodos mediante una fuente de alimentación DC. En una serie de experimentos la densidad de corriente anódica aplicada es de 50 A/m<sup>2</sup> y en otra 100 A/m<sup>2</sup>. Durante el proceso la temperatura se mantiene constante a 25°C, 45°C o 65°C. Los experimentos se repiten con muestras idénticas de tela durante diferentes tiempos de electrólisis, tras los cuales el tejido se retira del tanque y se somete al tratamiento descrito en el ejemplo anterior.

Los resultados de índice de blanco obtenido se resumen en la tabla 2.

Tiempo (min)	W <sub>CIE</sub>					
	50 A/m <sup>2</sup>			100 A/m <sup>2</sup>		
	25°C	45°C	65°C	25°C	45°C	65°C
30	31,8	35,2	-	29,4	40,9	-

60	35,5	48,9	53,2	40,0	56,1	75,6
120	47,3	55,9	77,3	55,8	69,2	80,9
240	67,4	68,3	79,2	69,9	77,9	78,4

Tabla 2. Efecto de la temperatura en el blanqueo electroquímico “ex situ” de un tejido de algodón crudo en reactor filtro-prensa convencional no dividido.

A 25°C, el procedimiento electroquímico de blanqueo preserva las propiedades mecánicas del tejido, que sufre pérdidas de resistencia a la tracción inferiores al 10%.  
 A 45°C, las pérdidas de resistencia a la tracción se mantienen por debajo del 10% en todo el conjunto de condiciones a excepción de la electrólisis a 100 A/m<sup>2</sup> durante 240 min. Por último, a la temperatura más alta la resistencia a la tracción conserva valores aceptables sólo tras tratamiento a 50 A/m<sup>2</sup> y de duración no superior a 120 min.

10

**Ejemplo 3. Reutilización de electrolito durante el blanqueo electroquímico “ex situ” de lotes sucesivos de tejidos de algodón en reactor filtro-prensa convencional no dividido**

15 En el presente ejemplo el tejido y los electrodos son los mismos que los empleados en el ejemplo 1.

En un depósito o tanque auxiliar se vierte 1 l de disolución acuosa de NaCl de concentración 20 g/l junto con 200 µg de humectante Leophen RA (BASF). La entrada y salida del depósito se conectan con la salida y entrada de un reactor convencional filtro-prensa de las mismas características que en el ejemplo anterior. El electrolito es recirculado por el sistema con ayuda de una bomba centrífuga con un caudal de 50 l/h.

25 Una cantidad de tejido adecuada para mantener una relación de baño 1/400 se introduce en el depósito. La presencia de humectante hace innecesario el período previo de mojado del tejido.

La electrólisis se realiza pasando una corriente continua constante entre los electrodos mediante una fuente de alimentación DC. La densidad de corriente anódica

30

aplicada es de 100 A/m<sup>2</sup>. La temperatura se mantiene constante a 25°C. El tiempo de electrólisis se fija en 120 min. Tras dicho período se interrumpe la electrólisis, el tejido se retira del tanque y se somete al tratamiento descrito en el ejemplo anterior. A continuación se introduce en el depósito un nuevo lote de tejido y se inicia una nueva etapa de electrólisis en las mismas condiciones que la primera. Esta operación se repite hasta completar el blanqueo de 6 lotes en total. Los resultados se resumen en la tabla 3.

Lote	W <sub>CIE</sub>	% Pérdida resistencia tracción
1	72,3	14.2
2	73,4	11.6
3	73,3	14.9
4	73,5	3.4
5	73,4	5.7
6	73,1	8.6

Tabla 3. Índice de blanco de lotes sucesivos de tejidos de algodón tratados “ex situ” en reactor filtro-prensa convencional no dividido.

Los diferentes lotes de tejido blanqueados sufren pérdidas de resistencia a la tracción inferior al 15%.

#### 15 **Ejemplo 4. Variación del índice de blanco de un tejido de algodón crudo durante el blanqueo electroquímico “in situ” en reactor filtro-prensa no dividido modificado**

En el presente ejemplo el tejido y los electrodos son los mismos que los empleados en el ejemplo 1.

El electrolizador es un reactor filtro-prensa modificado conforme a lo descrito en la figura 1, que comprende un ánodo de titanio expandido recubierto de una mezcla de dióxidos de Ti, Ru e Ir y un cátodo formado por una malla de acero inoxidable AISI 304, ambos rectangulares y de 200 cm<sup>2</sup> de área proyectada, y sin ningún tipo de

separación. Una muestra de tejido se dispone en íntimo contacto con una de las caras del ánodo. Los elementos del reactor con el tejido en su interior se ensamblan y se comprimen mediante las placas de apriete.

5 La entrada y salida del reactor se conectan con la salida y entrada de un depósito auxiliar en el que se vierte 1 l de disolución acuosa de NaCl de concentración 20 g/l. El electrolito es recirculado por el sistema con ayuda de una bomba centrífuga con un caudal de 50 l/h. La relación de baño empleada es 1/400. El tejido permanece en contacto con el electrolito durante 30 min antes de comenzar la electrólisis.

10

La electrólisis se realiza pasando una corriente continua constante entre los electrodos mediante una fuente de alimentación DC. La densidad de corriente anódica aplicada es de 50 A/m<sup>2</sup>. La temperatura se mantiene constante a 25°C. Los experimentos se repiten con muestras idénticas de tela durante diferentes tiempos de electrólisis, tras los cuales el tejido se retira del tanque y se somete al tratamiento descrito en el ejemplo 1.

15

Los resultados del índice de blanco se resumen en la tabla 4.

Tiempo (min)	W <sub>CIE</sub>
30	36,8
60	48,4
120	67,9
240	70,3

20 Tabla 4. Variación del índice de blanco de un tejido de algodón crudo durante el blanqueo electroquímico “in situ” en reactor filtro-prensa no dividido modificado.

En este ejemplo los tejidos blanqueados experimentan pérdidas de resistencia a la tracción inferiores al 5%.

25

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de blanqueo electroquímico de telas crudas que comprenden fibras celulósicas naturales, que comprende las siguientes etapas:

5

a) sumergir la tela en un tanque que contiene un electrolito que es una disolución de un cloruro de un metal alcalino a un pH igual o superior a 7, donde la disolución está en contacto con al menos un ánodo y al menos un cátodo; y

10 b) llevar a cabo una electrólisis del cloruro del metal alcalino en disolución para obtener hipoclorito;

donde la electrólisis del cloruro del metal alcalino tiene lugar en el mismo tanque en el que la tela está sumergida y

15 donde la tela (10) está en contacto con al menos una cara del ánodo y está comprimida entre al menos dos ánodos (14) conectados de forma monopolar.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde las telas comprenden fibras seleccionadas de entre algodón, fibra de coco, ceiba, lino, cáñamo, ramio, yute, 20 esparto, abacá, formio, henequén, miraguano, posidonia oceánica y cualquiera de sus mezclas.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, donde las telas comprenden fibras seleccionadas de entre algodón, lino, cáñamo y cualquiera de sus mezclas.

25

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde pH de la disolución está entre 8 y 12.

5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde la densidad de corriente del ánodo está entre 4 A/m<sup>2</sup> y 250 A/m<sup>2</sup>.

30

6. Procedimiento según la reivindicación 5, donde la densidad de corriente del ánodo está entre 8 A/m<sup>2</sup> y 100 A/m<sup>2</sup>.

7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde la concentración del cloruro del metal alcalino está entre 10 g/l y 80 g/l.
- 5 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde la electrólisis se lleva a cabo durante un tiempo de 1 a 4 horas.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde la relación de baño en kilos de tela por litro de disolución está comprendida entre 1/100 Kg/l y 1/400  
10 kg/l.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde la relación entre el área del ánodo y el volumen de la disolución está comprendida entre 0,1 cm<sup>-1</sup> y 0,6 cm<sup>-1</sup>.
- 15 11. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde la temperatura del proceso está comprendida entre 15°C y 65°C.
12. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, la disolución  
20 comprende además un humectante.
13. Procedimiento según la reivindicación 12, donde la concentración del humectante es de 50 µg/l a 400 µg/l de disolución.
- 25 14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, donde el ánodo y/o el cátodo tiene forma de electrodo de placas, de rejilla, de malla expandida o de espuma.
15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, donde el ánodo  
30 comprende un material conductor que comprende Ti, Ta, Nb, Zr o cualquiera de sus mezclas con un recubrimiento seleccionado de Pt, óxidos de Pt, óxidos mixtos de Ti-Ru, óxidos mixtos de Ti-Ir, óxidos mixtos de Ti-Ru-Ir y cualquiera de sus mezclas.

16. Procedimiento según la reivindicación 15, donde el ánodo comprende un material conductor que comprende Ti con un recubrimiento de óxidos mixtos de Ti-Ru-Ir.
17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, donde el cátodo  
5 comprende acero inoxidable, níquel o titanio con un recubrimiento de Pt o de óxidos de Pt.
18. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, donde el cátodo  
y/o ánodo comprenden un material conductor que comprende Ti, Ta, Nb, Zr, Si, SiC o  
10 cualquiera de sus combinaciones con un recubrimiento de diamante o diamante dopado con un elemento seleccionado de entre B, N, P y S.
19. Procedimiento según la reivindicación 1, donde el tanque comprende un  
compartimento de flujo rectangular con orificio de entrada de electrolito (7) y un  
15 compartimento de flujo rectangular con orificio de salida de electrolito (8).
20. Procedimiento según la reivindicación 19, donde a la entrada del tanque hay un  
conjunto de mallas de un material químicamente inerte (9).
- 20 21. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, donde el tanque  
comprende una membrana selectiva de iones (16).
22. Procedimiento de blanqueo electroquímico de telas crudas que comprenden fibras  
celulósicas naturales, que comprende las siguientes etapas:  
25
- a) sumergir la tela en un tanque que contiene un electrolito que es una disolución de  
un cloruro de un metal alcalino a un pH igual o superior a 7, donde la disolución está  
en contacto con al menos un ánodo y al menos un cátodo; y
- 30 b) llevar a cabo una electrólisis del cloruro del metal alcalino en disolución para  
obtener hipoclorito;  
donde la electrólisis del cloruro del metal alcalino tiene lugar en el mismo tanque en el  
que la tela está sumergida y

donde el tanque (17) comprende medios de conducción (18, 21) para conducir la tela (20), donde los medios de conducción comprenden:

- al menos dos rodillos giratorios de arrastre (21); donde al menos uno de los rodillos giratorios de arrastre conduce la tela hacia el interior tanque (17) y al menos uno de los rodillos giratorios de arrastre conduce la tela hacia fuera del tanque;
- un rodillo giratorio central (18), para girar la tela en el interior del tanque; donde el ánodo (19) está dispuesto alrededor del rodillo giratorio central (18).

23. Procedimiento según la reivindicación 22, donde las telas comprenden fibras seleccionadas de entre algodón, fibra de coco, ceiba, lino, cáñamo, ramio, yute, esparto, abacá, formio, henequén, miraguano, posidonia oceánica y cualquiera de sus mezclas.

24. Procedimiento según la reivindicación 23, donde las telas comprenden fibras seleccionadas de entre algodón, lino, cáñamo y cualquiera de sus mezclas.

25. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 22 a 24, donde pH de la disolución está entre 8 y 12.

26. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 22 a 25, donde la densidad de corriente del ánodo está entre 4 A/m<sup>2</sup> y 250 A/m<sup>2</sup>.

27. Procedimiento según la reivindicación 26, donde la densidad de corriente del ánodo está entre 8 A/m<sup>2</sup> y 100 A/m<sup>2</sup>.

28. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 22 a 27, donde la concentración del cloruro del metal alcalino está entre 10 g/l y 80 g/l.

29. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 22 a 28, donde la electrólisis se lleva a cabo durante un tiempo de 1 a 4 horas.

30. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 22 a 29, donde la relación de baño en kilos de tela por litro de disolución está comprendida entre 1/100 Kg/l y 1/400 kg/l.

31. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 22 a 30, donde la relación entre el área del ánodo y el volumen de la disolución está comprendida entre  $0,1 \text{ cm}^{-1}$  y  $0,6 \text{ cm}^{-1}$ .
- 5
32. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 22 a 31, donde la temperatura del proceso está comprendida entre  $15^{\circ}\text{C}$  y  $65^{\circ}\text{C}$ .
33. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 22 a 32, la disolución comprende además un humectante.
- 10
34. Procedimiento según la reivindicación 33, donde la concentración del humectante es de  $50 \mu\text{g/l}$  a  $400 \mu\text{g/l}$  de disolución.
- 15
35. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 22 a 34, donde el ánodo y/o el cátodo tiene forma de electrodo de placas, de rejilla, de malla expandida o de espuma.
36. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 22 a 35, donde el ánodo comprende un material conductor que comprende Ti, Ta, Nb, Zr o cualquiera de sus mezclas con un recubrimiento seleccionado de Pt, óxidos de Pt, óxidos mixtos de Ti-Ru, óxidos mixtos de Ti-Ir, óxidos mixtos de Ti-Ru-Ir y cualquiera de sus mezclas.
- 20
37. Procedimiento según la reivindicación 36, donde el ánodo comprende un material conductor que comprende Ti con un recubrimiento de óxidos mixtos de Ti-Ru-Ir.
- 25
38. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 22 a 37, donde el cátodo comprende acero inoxidable, níquel o titanio con un recubrimiento de Pt o de óxidos de Pt.
- 30
39. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 22 a 35, donde el cátodo y/o ánodo comprenden un material conductor que comprende Ti, Ta, Nb, Zr, Si, SiC o cualquiera de sus combinaciones con un recubrimiento de diamante o diamante dopado con un elemento seleccionado de entre B, N, P y S.

40. Procedimiento según la reivindicación 22, donde el cátodo (23) está separado del ánodo (19) y de la tela (20) por un separador (24).

5 41. Procedimiento según la reivindicación 40, donde el separador (24) es una membrana selectiva de iones.

42. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 22 y 40 a 41, donde el cátodo (23) tiene forma de malla.

10

43. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 40 a 42, donde el ánodo está rodeado de una malla flexible y químicamente inerte.

44. Procedimiento según la reivindicación 43, donde la malla flexible es de un material  
15 seleccionado de entre fibra de vidrio, teflón y cualquiera de sus mezclas.

45. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 22 a 44, donde la velocidad de rotación de los rodillos giratorios (18, 21) está entre 10 m/min y 150 m/min.

20

46. Celda electroquímica para el blanqueo electroquímico de telas (20) que comprende:

- un tanque (17) destinado a contener una disolución de cloruro de un metal alcalino;
- electrodos (19, 23) para llevar a cabo la electrólisis;

25 - medios de conducción (18, 21) para conducir la tela (20);

donde los medios de conducción comprenden:

- al menos dos rodillos giratorios de arrastre (21); donde al menos uno de los rodillos giratorios de arrastre conduce el tejido hacia el interior del tanque (17) y al menos uno de los rodillos giratorios de arrastre conduce el tejido hacia fuera del tanque;

30 - un rodillo giratorio central (18), para girar el tejido en el interior del tanque;

donde el ánodo (19) está dispuesto alrededor del rodillo giratorio central (18).

47. Celda según cualquiera la reivindicación 46, donde el cátodo (23) está separado del ánodo (19) y de la tela (20) por un separador (24).

5 48. Celda según la reivindicación 47, donde el separador (24) es una membrana selectiva de iones.

49. Celda según cualquiera de las reivindicaciones 46 a 48, donde el cátodo (23) tiene forma de malla.

10 50. Celda según cualquiera de las reivindicaciones 46 a 49, donde el ánodo está rodeado de una malla flexible y químicamente inerte.

15 51. Celda según la reivindicación 50, donde la malla flexible es de un material seleccionado de entre fibra de vidrio, teflón y cualquiera de sus mezclas.

52. Uso de la celda electroquímica según cualquiera de las reivindicaciones 46 a 51 para el blanqueo de telas que comprenden fibras celulósicas naturales.

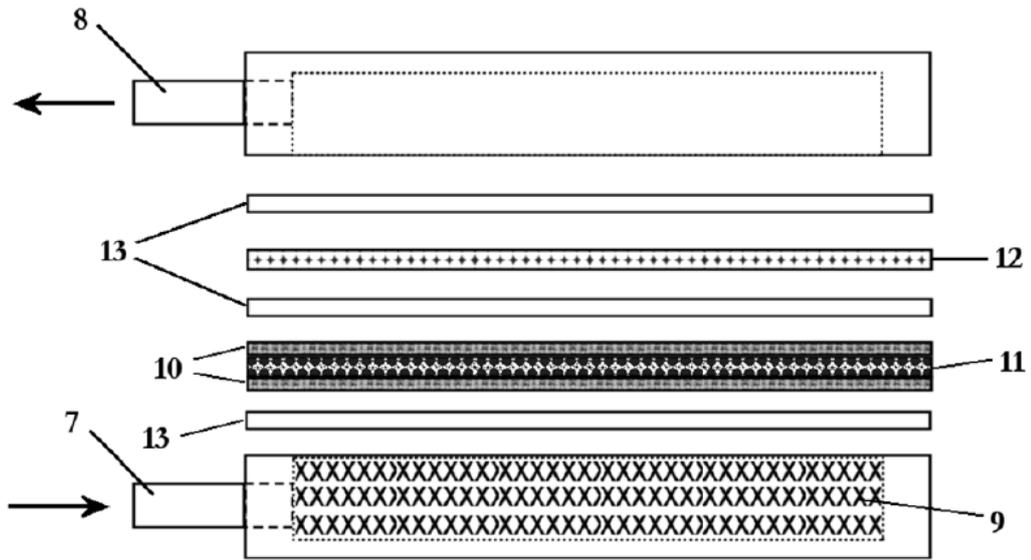


FIG. 1

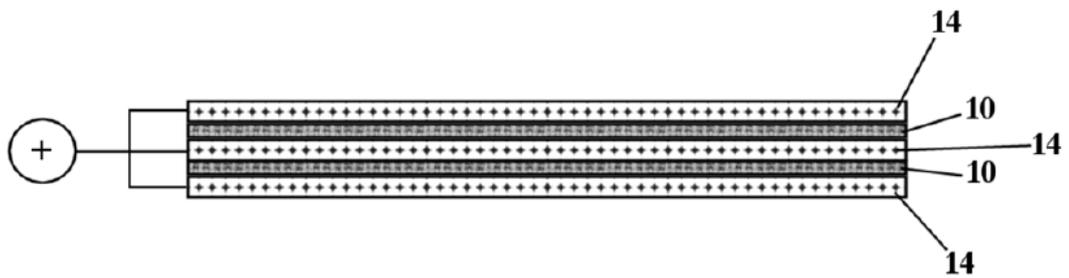


FIG. 2

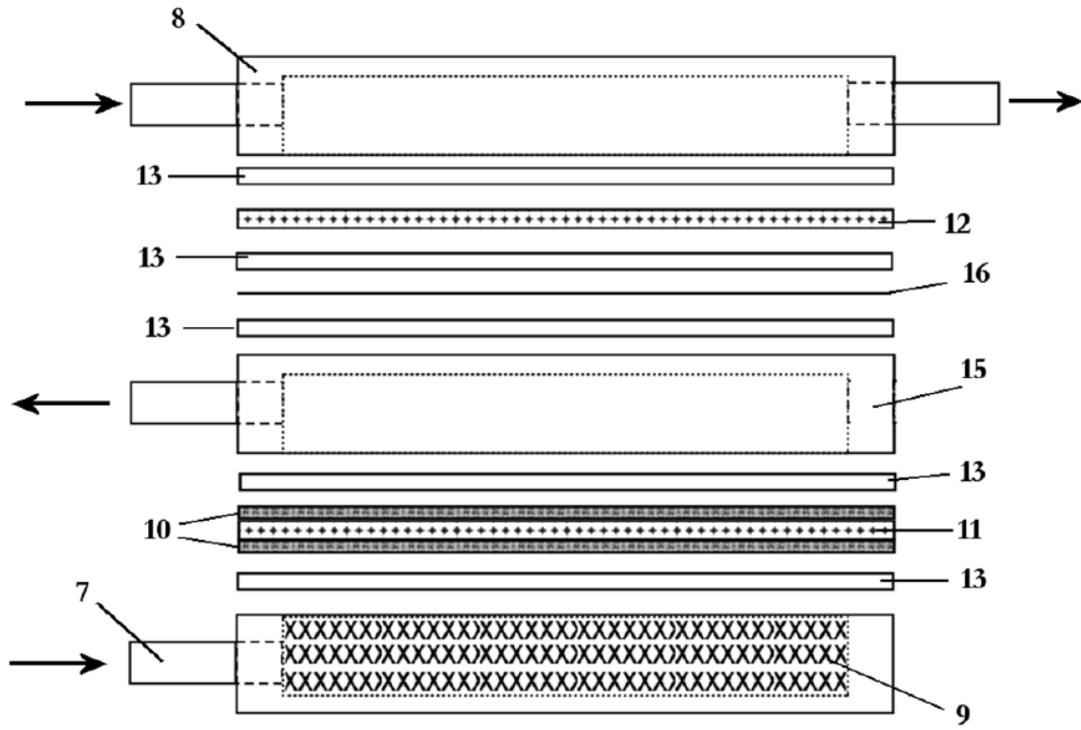


FIG. 3

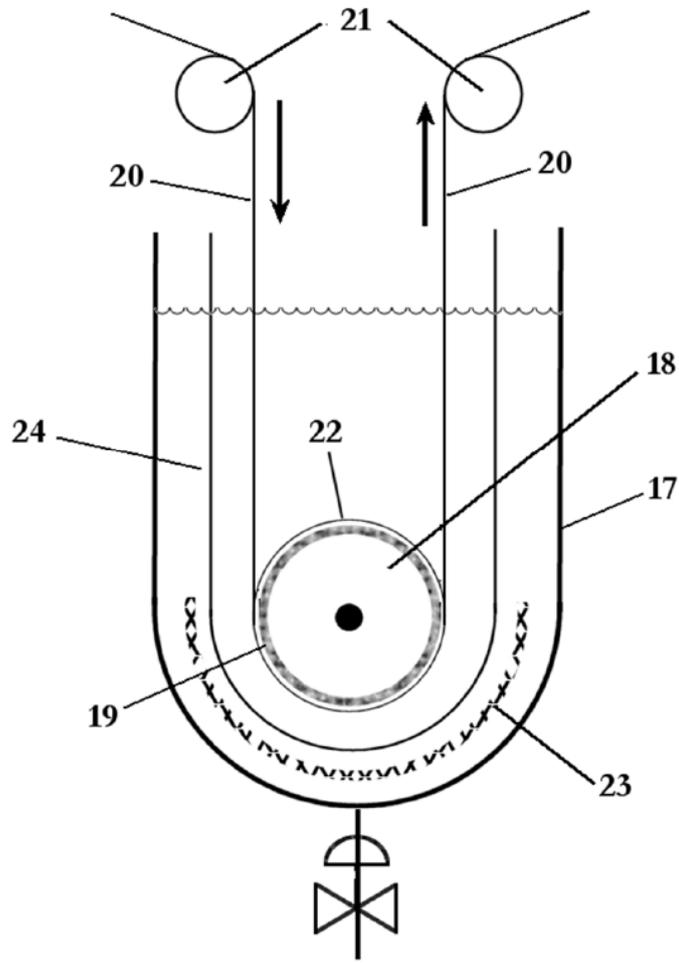


FIG. 4

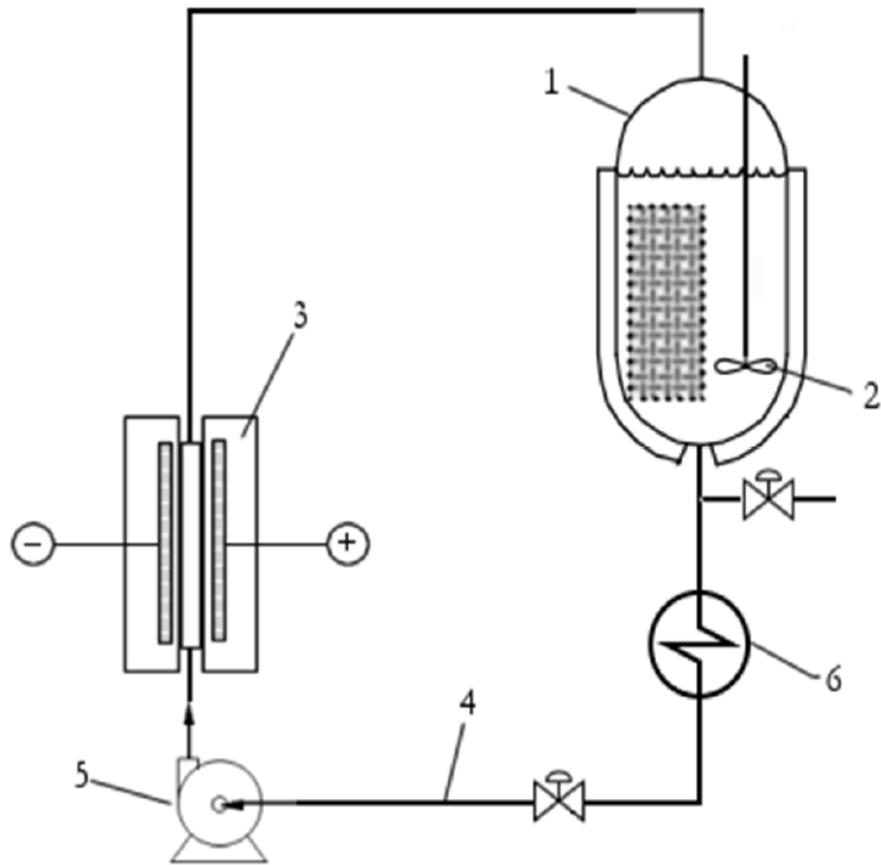


FIG. 5



OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201630869

②② Fecha de presentación de la solicitud: 28.06.2016

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 2005028291 A1 (BECHTOLD et al.) 10.02.2005, Párrafos [1 - 2], párrafos [17 - 56]; ejemplo 1, figuras 1 - 2	1-25,27
A	US 5456809 A (COOPER) 10.10.1995, columna 3, línea 15 - columna 4, línea 31; columna 6, líneas 8 - 18; figura 2	1-41
A	JP H1136173 A (NISHIE DENIMU KK) 09.02.1999, (resumen) [en línea] Resumen de la base de datos EPODOC. Recuperado de EPOQUE , figuras 1 - 2	1-41
A	US 4319973 A (PORTA et al) 16.03.1982, Columna 9, líneas 20 - 62; figura 2	1-41
A	US 2002129450 A1 (KIM) 19.09.2002, líneas 15 - 26; figura 1	1-41

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

**El presente informe ha sido realizado**

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe  
19.09.2016

Examinador  
A. Rua Agüete

Página  
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**D06B3/10** (2006.01)

**C25B9/12** (2006.01)

**C25B1/26** (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

D06B, C25B, Y10S

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, TXTE, XPESP, CAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 19.09.2016

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 26,28-41	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-25,27	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones 26,28-41	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-25,27	<b>NO</b>

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 2005028291 A1 (BECHTOLD et al.)	10.02.2005
D02	US 5456809 A (COOPER)	10.10.1995

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

El objeto de la invención es un procedimiento electroquímico de blanqueo de telas crudas que comprenden fibras celulósicas y la celda electroquímica diseñada para su realización.

El documento D1 divulga un procedimiento para el blanqueo electroquímico de telas que comprenden fibras celulósicas mediante las etapas de sumergir la tela en un tanque que contiene un electrolito disolución de un cloruro de sodio y llevar a cabo una electrolisis del cloruro de sodio en disolución para obtener hipoclorito. La electrólisis del cloruro del metal alcalino puede tener lugar tanto en el mismo tanque en el que se encuentra la tela sumergida como en un segundo tanque comunicado con el tanque que contiene la tela. Cuando la electrólisis tiene lugar en el mismo tanque en el que se encuentra la tela sumergida, esta se encuentra en contacto con una cara del ánodo (Ver fig.1,2). Cuando sea necesario el tanque electroquímico comprende una membrana selectiva de iones. El material de los electrodos comprenden los habituales en el estado de la técnica, entre los que se encuentran una lámina de titanio recubierta por un óxido de metal noble (Ver párrafo 17). Se contempla la incorporación de un humectante cuando sea necesario (Ver párrafo 49). En el ejemplo 1 se encuentra divulgada una celda electrolítica para la decoloración de un tejido de algodón con hipoclorito generado electrolíticamente a una temperatura de 50°C con un ánodo de platino que comprende dos electrodos y un cátodo de acero inoxidable a un pH de 10.

Por lo tanto, las reivindicaciones 1 a 25 y 27 de la solicitud carecen de novedad a la vista de lo divulgado en D1.

El documento D2 divulga un procedimiento y celda para el blanqueo electroquímico de telas que comprenden fibras celulósicas. La celda comprende un tanque que contiene una disolución de cloruro de un metal alcalino y medios de conducción de la tela que comprenden al menos dos rodillos giratorios de arrastre para conducir la tela hacia el interior y el exterior del tanque y un rodillo giratorio central. El ánodo es un elemento independiente de dicho rodillo central y a diferencia de lo que sucede en la celda objeto de la invención no se encuentra dispuesto alrededor de dicho rodillo ( fig.2 ).

Ninguno de los documentos D1 a D2 citados o cualquier combinación relevante los mismos revela un procedimiento para el blanqueo electroquímico de telas que tenga lugar en una celda electroquímica en la que la tela se encuentra comprimida entre dos ánodos ni tampoco la opción de diseño en la que la tela se hace girar en el interior del tanque alrededor de un rodillo central, donde el ánodo está dispuesto alrededor del mismo. Tampoco se encuentra relevada una celda electroquímica en el que además de los medios habituales de arrastre de la tela hacia el interior y exterior de la celda, comprenda un rodillo giratorio central en el que el ánodo está dispuesto alrededor de dicho rodillo central.

Por lo tanto, la invención tal y como se recoge en las reivindicaciones 26 y 28-41 de la solicitud es nueva e implica actividad inventiva. (Art. 6 y 8 LP).