

①



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪

Numéro de publication:

0 182 693
B1

⑫

FASCICULE DE BREVET EUROPÉEN

④

Date de publication du fascicule du brevet:
31.08.88

⑤

Int. Cl. 4: **D 06 L 3/02**

⑥

Numéro de dépôt: **85402091.4**

⑦

Date de dépôt: **30.10.85**

⑤

Perfectionnement aux procédés de blanchiment oxydant réalisés en milieu acide.

⑩

Priorité: **31.10.84 FR 8416682**

⑬

Date de publication de la demande:
28.05.86 Bulletin 86/22

⑭

Mention de la délivrance du brevet:
31.08.88 Bulletin 88/35

⑰

Etats contractants désignés:
BE CH DE FR GB IT LI

⑱

Documents cités:
FR-A-2 471 437

⑲

Titulaire: **MANUFACTURE DE PRODUITS CHIMIQUES PROTEX** Société anonyme dite:, 2, place Joffre, F-75007 Paris Seine (FR)

⑳

Inventeur: **Balland, Jean, 14, rue de la Bonleuvre, F-37110 Auzouer Chateaurenault (FR)**

㉑

Mandataire: **de Boisse, Louis, CABINET DE BOISSE 37, Avenue Franklin D. Roosevelt, F-75008 Paris (FR)**

EP 0 182 693 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

La présente invention concerne une amélioration apportée aux procédés de blanchiment oxydant réalisés en milieu acide, par l'action de peroxyde d'hydrogène.

5 On sait que l'efficacité blanchissante des dilutions de peroxyde d'hydrogène n'est pas très élevée en milieu acide et ne permet généralement pas de réaliser le blanchiment d'une fibre. C'est pour cette raison que le peroxyde d'hydrogène ou les peroxydes alcalins sont généralement utilisés en milieu alcalin.

10 Différents composés ont été préconisés pour accroître la stabilité et l'efficacité des peroxydes en milieu alcalin. L'emploi de silicates, de différents complexes de magnésium ou de divers autres sels est par exemple recommandé.

Cependant, le blanchiment en milieu alcalin ne convient pas à certaines fibres, telles que les fibres synthétiques. Par ailleurs, d'autres desiderata peuvent faire écarter l'emploi d'un milieu alcalin même avec des fibres, comme les fibres cellulosiques, qui ne sont pas altérées dans un tel milieu. Par exemple, on peut vouloir conserver les graisses naturelles de fibres d'origine végétale ou animale, graisses qui seraient saponifiées en milieu alcalin.

15 La demanderesse s'est donc penchée sur le problème de l'amélioration industrielle du blanchiment en milieu acide, par action de peroxyde d'hydrogène.

20 Des composés divers, tels que des sels métalliques dérivant par exemple du fer ou du cuivre, sont susceptibles d'accroître la vitesse de décomposition de bains de peroxyde d'hydrogène en milieu acide. Il apparaît toutefois que ce type d'activation se traduit par la libération de molécules d'oxygène, ce qui est un processus pratiquement sans effet sur le blanchiment d'une fibre et ne peut donc être retenu.

L'emploi de divers autres composés a également été préconisé sans cependant jamais conduire à une efficacité blanchissante suffisante pour permettre véritablement de réaliser le blanchiment en milieu acide à l'aide de peroxyde d'hydrogène.

25 FR-A-2 471 437 décrit un procédé de blanchiment de matériaux fibreux à l'aide d'eau oxygénée ou de peroxydes alcalins en présence d'un agent de stabilisation choisi parmi les chlorites de métaux alcalins et alcalino-terreux. Le pH du bain de blanchiment peut se situer entre 4 et 13.

30 La demanderesse a trouvé expérimentalement que l'introduction d'un chlorite et d'une faible quantité d'un vanadate dans une dilution aqueuse et acide de peroxyde d'hydrogène permet d'accroître fortement l'activité blanchissante de la solution oxydante acide et de réaliser industriellement le blanchiment dans de bonnes conditions de pH et de température.

35 L'emploi de chlorite de sodium seul, sans vanadate, dans la solution acide de peroxyde d'hydrogène, ne permet pas d'accroître suffisamment l'activité blanchissante du milieu oxydant. Si l'on peut dans ce cas observer une amélioration de l'effet blanchissant, cette amélioration ne se manifeste cependant que d'une façon modérée et à la condition de réaliser le blanchiment à des températures relativement élevées de l'ordre de 120 à 130°C. Comparativement, la présence de vanadate permet d'enregistrer une efficacité nettement plus importante du pouvoir blanchissant, et ce, dans un domaine de température nettement plus acceptable, l'efficacité se manifestant déjà à partir de 40°C.

40 De plus, il devient possible, comme l'a observé la demanderesse, de réaliser au cours d'une même opération, à la fois, le blanchiment et la teinture des fibres, en particulier des fibres de synthèse, dont la teinture s'effectue généralement dans un domaine de pH acide.

45 Divers autres avantages sont également offerts, tels que la possibilité de blanchir en milieu acide des articles tissés teints, en évitant le risque d'altération des divers coloris, ou la possibilité de réaliser le désencollage enzymatique au cours du processus de blanchiment, en éliminant, de façon économique, les produits d'encollage.

50 La présente invention a donc pour objet un procédé de blanchiment de fibres au moyen d'une solution acide de peroxyde d'hydrogène, caractérisé en ce que la solution acide est activée au moyen d'un chlorite et d'un vanadate choisi parmi les vanadates de métaux alcalins et d'ammonium, présents simultanément dans la solution acide, le chlorite étant présent à raison de 0,1 à 10 g par litre de bain et le vanadate étant présent à raison de 0,01 à 1 g par litre de bain.

Le domaine de pH acide du bain peut être compris entre 3 et 6 et les températures entre 30 et 130°C, de préférence entre 60 et 90°C.

La préférence sera donnée parmi les chlorites, à l'emploi du chlorite de sodium. Les quantités nécessaires de chlorite de sodium seront comprises de préférence entre 1 et 4 g par litre du bain.

55 Les quantités nécessaires de peroxyde d'hydrogène seront fonction des particularités du procédé de blanchiment; ces quantités pourront donc être très variables et se situer, par exemple, entre 1 et 100 g/l d'une solution de peroxyde d'hydrogène à 35 %.

Les quantités de vanadate seront comprises, de préférence, entre 0,1 et 0,4 g par litre de bain de blanchiment.

60 Le procédé de l'invention permet de bénéficier d'avantages importants dans la préparation et la teinture des différentes fibres. Parmi ces avantages, on peut notamment retenir:

- La possibilité de blanchir à l'aide de peroxyde d'hydrogène l'ensemble des différentes fibres qui sont particulièrement sensibles au milieu alcalin, comme par exemple les fibres synthétiques.
- La possibilité de blanchir des articles tissés teints sans risque de dégradation des divers coloris.
- 65 - La réalisation simultanée du blanchiment et de la teinture.

- La réalisation d'un désencollage enzymatique au cours du procédé de blanchiment.

Les exemples suivants donnés à titre indicatif et non limitatifs permettront d'illustrer de façon plus concrète les possibilités offertes par la présente invention.

5

EXEMPLE 1:

10 On traite un tissu de coton écri en opérant comparativement dans des bains ayant respectivement la composition suivante:

	bain <u>a</u> :	4 cm ³ /l 2 cm ³ /l	eau oxygène à 35 % acide acétique
15	bain <u>b</u> :	4 cm ³ /l 2 cm ³ /l 2 g/l	eau oxygénée à 35 % acide acétique chlorite de sodium
	bain <u>c</u> :	4 cm ³ /l 2 cm ³ /l 2 g/l	eau oxygénée à 35 % acide acétique chlorite de sodium
20		0,2 g/l	vanadate de sodium
	bain <u>d</u> :	4 cm ³ /l 2 cm ³ /l 0,2 g/l	eau oxygénée à 35 % acide acétique vanadate de sodium.

25

On adopte dans tous les cas les conditions suivantes:

Rapport de bain 1 à 10 - (entre le poids de fibre et le volume de bain)
Température 90°C
Durée 60 minutes.

30

Après traitement, on rince puis sèche les différents échantillons.

On observe que l'échantillon blanchi dans le bain c présente un niveau de blancheur nettement plus élevé que celui des échantillons issus des autres bains avec en outre une bonne élimination des coques de la fibre.

La détermination du degré de blancheur permet d'enregistrer les résultats suivants:

35

Bain a = degré de blanc de l'échantillon = 71 %
Bain b = degré de blanc de l'échantillon = 74 %
Bain c = degré de blanc de l'échantillon = 81 %
Bain d = degré de blanc de l'échantillon = 72 %.

40

Exemple 2:

45 Un tissu constitué de fibres cellulosiques dont une partie a été préalablement teinte à l'aide de colorants réactifs afin de constituer un article tissu teint, est traité dans les bains de blanchiment respectifs ayant la composition suivante:

	bain <u>a</u> :	3 cm ³ /l 2 cm ³ /l	eau oxygène à 35 % acide acétique
50	bain <u>b</u> :	3 cm ³ /l 2 cm ³ /l 1,5 g/l	eau oxygénée à 35 % acide acétique chlorite de sodium
		0,2 g/l	vanadate de sodium
55	bain <u>c</u> :	3 cm ³ /l 3 g/l 2 cm ³ /l	eau oxygénée à 35 % acide acétique soude caustique à 30 %

60

On adopte les conditions opératoires suivantes:

Rapport de bain 1 à 10
Durée 1 heure
Température 80°C.

65 On rince après traitement puis on sèche. On observe les résultats suivants pour les échantillons issus des divers bains:

- bain a: blanchiment médiocre des fibres non teintées, avec une non élimination des coques de la fibre,
 bain b: très bon degré de blanc. Élimination totale des coques. On observe également que les divers coloris n'ont subi aucune dégradation.
 5 bain c: bon degré de blanc. Élimination totale des coques mais on observe une nette dégradation des coloris.

10 **Exemple 3:**

On traite un tissu constitué de fibres de coton écreu et de fibres de triacétate dans les bains de blanchiment ci-dessous, additionnés de colorants dispersés, afin de réaliser la teinture de la fibre de triacétate en même temps que le blanchiment de la fibre cellulosique.

- 15 bain a: 2 cm³/l eau oxygène à 35 %
 0,75 g/l chlorite de sodium
 0,1 g/l vanadate de sodium
 20 bain a: 0,5 g/l d'un colorant dispersé dénommé Disperse Red 60 (C.I. N° 60756),
 bain b: 2 cm³/l acide acétique
 0,5 g/l de Disperse Red 60
 2 cm³/l acide acétique.

25 On adopte les conditions opératoires suivantes:

Rapport de bain 1 à 10.

30 On porte la température des bains à 80°C, maintient cette température pendant 20 minutes, puis porte la température à 110°C.

On maintient une température de 110°C pendant 30 minutes, refroidit puis rince la matière teinte.

Après teinture, on observe sur l'échantillon issu du bain a un excellent coloris sur la partie triacétate avec une fibre de coton blanchie et très peu salie par le colorant dispersé.

35 Comparativement, l'échantillon issu du bain b possède une coloration plus faible et plus terne, la fibre cellulosique n'est pas blanchie et se trouve fortement salie par le colorant dispersé.

40 **Exemple 4:**

On traite un tissu de coton écreu et encollé de la façon suivante:

On imprègne ce tissu par foulardage dans un bain ayant la composition suivante:

- 45 10 cm³/l eau oxygénée
 5 g/l chlorite de sodium
 0,3 g/l vanadate de sodium
 1 cm³ acide acétique de façon à obtenir un pH de 5
 15 cm³/l d'un produit enzymatique, commercialisé sous la marque déposée Enzylase C par la Société Diamalt.

50 On exprime après imprégnation de façon à maintenir 90 % du bain d'imprégnation, met en rouleau puis porte ce rouleau dans une chambre de vaporisation pendant 90 minutes à la température de 80°C.

On rince après traitement puis sèche le tissu obtenu.

55 On observe après traitement un degré de blanc moyen avec une bonne élimination des coques de la fibre. On constate également un excellent désencollage de l'article blanchi qui correspond ainsi à un tissu parfaitement préparé pour subir toute autre opération de teinture ou finissage.

60 **Revendications**

1. Procédé de blanchiment de fibres au moyen d'une solution acide de peroxyde d'hydrogène, caractérisé en ce que la solution acide est activée au moyen d'un chlorite et d'un vanadate choisi parmi les vanadates de métaux alcalins et d'ammonium, présents simultanément dans la solution acide, le chlorite étant présent à raison de 0,1 à 10 g par litre de bain et le vanadate étant présent à raison de 0,01 à 1 g par litre de

bain.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution acide a un pH compris entre 3 et 6.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le chlorite est le chlorite de sodium.

5 4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la quantité de vanadate est comprise entre 0,1 et 0,4 g/l.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la quantité de chlorite est comprise entre 1 et 4 g/l.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le blanchiment est réalisé à une température comprise entre 30 et 130°C.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la température est comprise entre 60 et 90°C.

10

Patentansprüche

15 1. Verfahren zum Bleichen von Fasern mit Hilfe einer sauren wasserstoffperoxidhaltigen Lösung, dadurch gekennzeichnet, daß die saure Lösung durch Chlorit und Vanadat aktiviert wird, wobei das Vanadat ein Alkalimetallvanadat und ein Ammoniumvanadat sein kann und Chlorit und Vanadat gleichzeitig in der sauren Lösung in Konzentrationen vorliegen, die für das Chlorit zwischen 0,1 und 10 g pro Liter Badflüssigkeit und für das Vanadat zwischen 0,01 und 1 g pro Liter Badflüssigkeit betragen.

20 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die saure Lösung einen pH-Wert zwischen 3 und 6 aufweist.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Chlorit um Natriumchlorit handelt.

25 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Vanadat in einer Menge zwischen 0,1 und 0,4 g/l eingesetzt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Chlorit in einer Menge Zwischen 1 und 4 g/l eingesetzt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Bleichvorgang in einem Temperaturbereich zwischen 30 und 130°C durchgeführt wird.

30 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur zwischen 60 und 90°C beträgt.

Claims

35 1. A process for bleaching fibers by means of an acid hydrogen peroxide solution, characterized in that the acid solution is activated with a chlorite and a vanadate selected among alkaline metal vanadates and ammonium vanadate, which are simultaneously present in the acid solution, the amount of chlorite being between 0.1 and 10 g/l of bath and the amount of vanadate being between 0.01 and 1 g of vanadate per liter of bath.

40 2. A process as claimed in claim 1, characterized in that the acid solution has a pH of between 3 and 6.

3. A process as claimed in claims 1 or 2, characterized in that the chlorite is sodium chlorite.

4. A process as claimed in claim 1, characterized in that the amount of vanadate is between 0.1 and 0.4 g/l.

5. A process as claimed in claim 1, characterized in that the amount of chlorite is between 1 and 4 g/l.

45 6. A process as claimed in any of claims 1 to 5, characterized in that the bleaching is carried out at a temperature of between 30 and 130°C.

7. A process as claimed in claim 6, characterized in that the temperature is between 60 and 90°C

50

55

60

65