

Aplicación No. **PCT/EP2018/078352SMB**
Publicación No. **WO2019/081290**

Procedimiento de eliminación de depósitos de óxido de manganeso de superficies textiles

La invención se refiere a un procedimiento de eliminación de depósitos de óxido de manganeso de los textiles, por ejemplo, teñidos con índigo y/o Negro de Azufre que fueron sometidos a un tratamiento de blanqueo con, por ejemplo, permanganato de potasio, en el que se emplearon mezclas de ácido ascórbico y ácidos carboxílicos orgánicos, y al uso de tales mezclas para eliminar óxidos de manganeso.

La incesante tendencia de la moda a los efectos del lavado y el aspecto usado tiene como resultado que la mayoría de los artículos de mezclilla teñidos con índigo u otros tintes se abrillantan o blanquean en etapas posteriores de procesamiento mediante procesos de lavado, a menudo en combinación con tratamientos químicos, en su totalidad o localmente, sobre todo en lugares expuestos durante el uso.

El tratamiento de blanqueo suele ir precedido de un lavado abrasivo con enzimas y/o piedra pómez. El tratamiento de blanqueo en sí mismo puede efectuarse en un segundo baño que contenga un agente blanqueador para, adicionalmente, dar brillo al color del artículo completo y realzar los contrastes claro-oscuros. Además, sin embargo, se emplea el abrillantado local intencionado de los artículos en lugares correspondientemente expuestos como medio esencial para dar a los pantalones vaqueros, por ejemplo, un aspecto realmente auténtico. Así pues, la superficie de la tela vaquera se hace rugoso mecánicamente por medio de abrasión, al principio en una zona localmente limitada, por ejemplo, en la parte superior de los muslos y en la zona de las nalgas. Posteriormente, se pulveriza selectivamente en estos lugares con una solución blanqueadora que destruye el tinte más o menos, según la intensidad deseada del efecto de clareo.

Un agente blanqueador que se emplea con mucha frecuencia para lograr esos efectos de blanqueo es el permanganato de potasio. Especialmente para el blanqueo parcial

de artículos de mezclilla en un proceso de pulverización, su uso es de última generación.

El uso del permanganato como solución acuosa diluida tiene ventajas en la práctica: El efecto de blanqueo se obtiene muy rápidamente en pocos minutos, y no es necesario aumentar las temperaturas; el propio agente blanqueador es estable en el almacenamiento, y el efecto de blanqueo logrado es bien reproducible.

Sin embargo, entre los inconvenientes figura el hecho de que el ión permanganato, que es fácilmente soluble en agua, se convierte en sí mismo predominantemente en óxidos de manganeso insolubles, principalmente dióxido de manganeso (pirolusita), durante la oxidación del índigo. Esto provoca la formación de depósitos de color marrón oscuro a marrón rojizo en el tejido, que ocultan el efecto de blanqueo al principio y no pueden ser eliminados por un simple lavado con agua y surfactante.

Por consiguiente, es necesario un tratamiento adicional, que también se denomina "neutralización" y en el que el dióxido de manganeso insoluble se convierte en sales de manganeso solubles en agua de estados de oxidación más bajos utilizando agentes reductores.

Entre los agentes reductores más comunes se encuentran los compuestos de azufre, como el hidrogensulfito de sodio, el metabisulfito de sodio, como se describe en el documento US 4.795.476, o la ditionita de sodio. Entre sus inconvenientes se encuentran los fuertes olores y la carga de las aguas residuales por el exceso de agentes reductores debido a la alta demanda química de oxígeno (DQO). Además, la etapa de neutralización no puede utilizarse para el tratamiento de la celulosa debido a la toxicidad de la enzima. Las sales de hidroxilamonio, que también están muy difundidas, como el sulfato de bis(hidroxilamonio), se consideran presuntamente cancerígenas y dañinas para los órganos, y además tienen una toxicidad acuática muy alta.

Por esta razón, en varias ocasiones se han propuesto alternativas a la neutralización más respetuosas con el medio ambiente y con el consumidor. Así, por ejemplo, los documentos US 5.006.124 y JPH0657627 revelan la utilización de peróxido de hidrógeno como agente reductor del dióxido de manganeso, especialmente en combinación con agentes complejantes. US 5.205.835 describe el uso de una mezcla

de peróxido de hidrógeno, ácido peracético y ácido acético (ácido peracético de equilibrio).

Aunque el procedimiento que utiliza agentes complejantes es eficaz en principio, no es económicamente eficiente y no se está utilizando en la práctica, porque las cantidades requeridas de productos químicos son relativamente elevadas, y el tratamiento debe realizarse a temperatura elevada en medio alcalino, lo que requiere un paso adicional para la neutralización del pH.

Aunque el uso del ácido peracético de equilibrio evita estas desventajas, los costos también son altos en este caso, y el almacenamiento y uso son problemáticos especialmente en climas más cálidos debido al olor muy desagradable.

Un agente reductor con un excelente perfil de propiedades en vista de la tolerabilidad ambiental y la seguridad en su uso es el ácido ascórbico, que se forma en numerosos organismos (vitamina C) y se está utilizando ampliamente en la producción de alimentos como antioxidante.

La idoneidad del ácido ascórbico para disolver o eliminar los óxidos de metales de transición debido a sus propiedades reductoras es básicamente conocida. CN1126245 describe el uso de soluciones de ácido ascórbico para la lixiviación de minerales que contienen manganeso.

Las soluciones de ácido ascórbico con agentes humectantes se describen en el documento DE 2 040 546 como eficaces para eliminar los depósitos que contienen óxidos metálicos en los recipientes de agua potable.

En el documento WO 2014/111267 se propone el uso de una combinación de ácido ascórbico y ácido hidroxietanodifosfónico (HEDP) para eliminar los óxidos metálicos de los textiles o las superficies textiles. Sin embargo, la atención se centra claramente en la eliminación de las partículas de óxido de hierro o herrumbre a fin de evitar la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno en el blanqueo de los textiles de algodón, que podría afectar negativamente al efecto de blanqueo o provocar daños en los tejidos o incluso la formación de agujeros.

Khan y otros (Khan y otros, Journal of Colloid and Interface Science (2005), 290(1), 184-189) describen la reducción del dióxido de manganeso disuelto coloidalmente por el ácido ascórbico como rápida y eficaz, mientras que se dice que la combinación con fosfatos tiene un efecto inhibidor.

Se ha comprobado que los depósitos de óxido de manganeso formados en el tratamiento de blanqueo de artículos de mezclilla con permanganato en el material textil pueden eliminarse rápida y eficazmente utilizando ácido ascórbico y en condiciones particulares.

La eliminación completa de los óxidos de manganeso coloreados para obtener un tono azul claro con un material de fibra básica blanca y un buen contraste es posible mediante un tratamiento con ácido ascórbico puro, pero las cantidades de uso requeridas son altas, por lo que el proceso es económicamente muy ineficiente en comparación con los agentes reductores establecidos.

Ahora, ha sido el objeto de la presente invención para proporcionar un procedimiento para tratar los textiles, especialmente los textiles que fueron teñidos con índigo y/o Negro de Azufre, opcionalmente en combinación con otros tintes, y posteriormente sometidos a un tratamiento de blanqueamiento, especialmente con permanganatos, para eliminar los depósitos o tierras de óxidos de manganeso, especialmente el dióxido de manganeso, formados como resultado del tratamiento de blanqueamiento.

El procedimiento debe proporcionar resultados comparables con respecto a su efecto de limpieza a los obtenidos con agentes reductores a base de azufre o sales de hidroxilamonio, reduciendo al mismo tiempo significativamente los posibles inconvenientes y riesgos para el medio ambiente y los usuarios. En particular, no se deben utilizar productos químicos perjudiciales para el medio ambiente o la salud humana, y se debe excluir la liberación de sustancias tóxicas acuáticas en las aguas residuales. Además, el procedimiento debe realizarse de manera rápida y eficaz con cantidades de insumos económicos.

En una primera realización, el objeto de la invención se logra mediante un procedimiento para eliminar los óxidos de manganeso de tejidos textiles, en el que

los tejidos textiles se tratan con una mezcla que comprende ácido ascórbico y al menos otro ácido carboxílico orgánico.

La combinación de ácido ascórbico y al menos otro ácido carboxílico orgánico según la invención puede aumentar drásticamente la eficacia del ácido ascórbico y reducir significativamente las cantidades requeridas del mismo.

"Ácido ascórbico", en el sentido de la presente invención, incluye tanto el ácido ascórbico (Nº CAS 50-81-7) como el ácido isoascórbico (Nº CAS 89-65-6). Ambas formas de ácido ascórbico comprenden dos enantiómeros cada una. Así pues, el término "ácido ascórbico", tal como se utiliza en el sentido de la presente invención, incluye un total de cuatro formas isoméricas. Estos se conocen como ácido L-ascórbico, ácido D-ascórbico, ácido L-isoascórbico y ácido D-isoascórbico.

Las cuatro formas mencionadas pueden emplearse solas o en cualquier mezcla de ellas, en las que las cuatro formas, o sólo tres, o dos de las formas isoméricas pueden estar contenidas en una mezcla.

Por ejemplo, se puede emplear un racemato de ácido L-ascórbico y ácido D-ascórbico. Sin embargo, también puede emplearse cualquier mezcla de ácido L-ascórbico y ácido D-ascórbico, por ejemplo. Por ejemplo, también se puede emplear ácido L-ascórbico puro o ácido D-ascórbico puro.

Por analogía, se puede emplear un racemato de ácido L-isoascórbico y ácido D-isoascórbico. Sin embargo, también puede emplearse cualquier mezcla de ácido L-isoascórbico y ácido D-isoascórbico, por ejemplo. Por ejemplo, también se puede emplear el ácido L-isoascórbico puro o el ácido D-isoascórbico puro.

Por supuesto, las mezclas de ácido L-ascórbico o ácido D-ascórbico con ácido L-isoascórbico o ácido D-isoascórbico también están incluidas en la presente invención.

Como los demás ácidos orgánicos, son adecuados los ácidos carboxílicos orgánicos de bajo peso molecular, como el ácido acético, el ácido glicólico o el ácido láctico. Los ácidos polivalentes quelantes, como el ácido cítrico, resultan particularmente eficaces, suponiéndose que se produce un efecto sinérgico adicional debido a su

acción complejante sobre los iones metálicos, sin que esta teoría limite en modo alguno el invento.

En una realización preferente del procedimiento según la invención, los tejidos textiles están empleados que contienen óxidos de manganeso que resultan de un tratamiento previo con permanganatos.

El tratamiento según la invención de los textiles contaminados con óxido de manganeso puede hacerse en un gran volumen de licor en un agregado de lavado habitual, por ejemplo, en una lavadora de tambor, a temperatura ambiente o a una temperatura ligeramente elevada, por ejemplo, hasta 50 °C.

Una mezcla que comprende ácido ascórbico y otros ácidos orgánicos en una proporción en peso preferida de 1:9 a 1:1, especialmente en una proporción de 1:5 a 1:2, se añade al licor de lavado. La cantidad de mezcla de ácido añadida es preferentemente de 0,5 g/l a 5,0 g/l dependiendo del grado de ensuciamiento por el óxido de manganeso.

En un preferido embodiment, dijo al menos uno otro ácido carboxílico orgánico está seleccionado del grupo que consiste en mono-, di- o trifuncional peso molecular bajo ácidos carboxílicos, especialmente aquellos habiendo hasta 8 átomos de carbono. Los ácidos carboxílicos posteriores, que pueden emplearse opcionalmente, también se seleccionan preferentemente de los grupos mencionados anteriormente.

Los ácidos carboxílicos orgánicos monofuncionales preferidos incluyen el ácido acético, el ácido glicólico, el ácido láctico, el ácido fórmico y el ácido propiónico. Los ácidos carboxílicos orgánicos difuncionales preferidos incluyen el ácido tartárico, el ácido malónico, el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido oxálico, el ácido succínico, el ácido oxosuccínico, el ácido glutárico, el ácido adípico y el ácido aspártico. Los ácidos carboxílicos orgánicos trifuncionales preferidos incluyen el ácido cítrico y el ácido isocítrico (2R,3S).

Más preferentemente, dijo que al menos otro ácido carboxílico orgánico es un ácido carboxílico quelante. El ácido cítrico es aún más preferido.

Se pueden añadir al licor de tratamiento agentes espesantes, colorantes, agentes humectantes, dispersantes, agentes complejos, enzimas y/u otros auxiliares conocidos per se como aditivos adicionales.

En un preferido embodiment, la mezcla empleada según la invención incluye una solución acuosa que contiene ácido ascórbico y al menos otro ácido carboxílico orgánico, especialmente ácido cítrico.

El procedimiento según el invento se realiza preferentemente a una temperatura de 20 a 60 °C. Una temperatura de 20 a 40 °C es más preferible. En un preferido embodiment del procedimiento según la invención, el tratamiento está efectuado durante un período de de 5 a 40 minutos, más preferentemente durante un período de 5 a 20 minutos.

Dependiendo del tipo de otro(s) ácido(s) carboxílico(s) orgánico(s) empleado(s), la proporción de mezcla y la cantidad de mezcla empleada, se obtendrá preferentemente un valor de pH del licor de 3.0 a 6.0. Con respecto al efecto de eliminación del óxido de manganeso, se prefiere un valor de pH de 3,5 a 5,5, y uno de 4,0 a 5,0.

Los depósitos o manchas de óxido de manganeso pueden ser removidos de una amplia variedad de textiles o telas textiles usando la presente invención. En una encarnación preferida, se emplean tejidos de fibras de celulosa o de fibras de celulosa mezcladas con fibras naturales o sintéticas teñidas total o parcialmente con diferentes tintes. El procedimiento según la invención se realiza preferentemente con tejidos textiles teñidos con índigo y/o Negro de Azufre, y opcionalmente en combinación con tintes de tina, directos, de azufre o de dispersión.

El procedimiento según la invención es capaz de eliminar los depósitos de óxido de manganeso resultantes tanto de un blanqueo completo con permanganato, por ejemplo, de un gran volumen de licor, como en el blanqueo local en lugares concretos de un artículo, por ejemplo, en un procedimiento de pulverización.

En otro embodiment, el objeto de la invención se consigue mediante el uso de una mezcla que comprende ácido ascórbico y al menos otro ácido carboxílico orgánico,

especialmente ácido cítrico, y opcionalmente agua para eliminar los óxidos de manganeso de los tejidos.

La eficacia del procedimiento según la invención se probó en diferentes calidades de tela vaquera después de un blanqueo completo estándar con permanganato de potasio en comparación directa con los agentes de arte previo metabisulfito de sodio y bis(hidroxilamonio) sulfato.

La determinación de la eficacia de la eliminación del óxido de manganeso se efectuó mediante dos procedimientos diferentes:

- Medición colorimétrica de las muestras de tejido blanqueadas y neutralizadas y determinación del valor medido b^* y de la distancia de color Δb según CIELAB con un Datacolor International SF 600 Plus-CT, apertura 30 mm LAV, medido en cuadruplicado, calibración con luz estándar D 65. El valor medido b^* permite ponderar la proporción de color azul/amarillo entre -80 (azul puro) y +80 (amarillo puro).
- Contenido de manganeso de las muestras de tejido blanqueadas y neutralizadas, determinado por ICP-OES (espectrometría de emisión óptica de plasma de acoplamiento inductivo) según la norma DIN EN ISO 11885.

Ejemplos

Todos los ejemplos que figuran a continuación se realizaron con un tejido de mezclilla disponible en el mercado, respectivamente como un tejido sin blanquear (material 1) y después de un pretratamiento combinado comúnmente practicado que consiste en el lavado a la piedra y el desencolado (prelavado con piedra pómez y enzimas, material 2). Ambas calidades de tejido fueron sometidas a un blanqueo completo con permanganato de potasio. Así, el tejido (pantalones completos por pieza) se trató con 1,5 g/l de KMnO_4 a 40 °C a una relación de licor (LR) de 1:10 durante 10 minutos, se enjuagó con agua fría a una LR de 1:10 durante 5 min, se centrifugó y se secó en una secadora.

El material así obtenido, que fue uniformemente ensuciado con óxido de manganeso, contenía en promedio 4900 ppm de manganeso con un valor medido por CIELAB b^*

= 6,6 (tejido sin blanquear), o 5100 ppm de manganeso con $b^* = 10,9$ (después del pretratamiento).

Este material se sometió posteriormente a un tratamiento de neutralización (10 min a 40 °C, LR 1:10), se enjuagó y se secó. La tabla 1 muestra un resumen de los tratamientos realizados. El contenido de manganeso y las distancias de color como medida de la eficacia del tratamiento se enumeran en la tabla 2 (material 1) y en la tabla 3 (material 2).

Ejemplo comparativo 1:

El tratamiento sólo con agua blanda sin un agente neutralizante no da lugar a una eliminación considerable de la suciedad de óxido de manganeso. En consecuencia, el contenido de manganeso apenas se reduce en los dos materiales tratados 1 y 2 (4820 ppm y 4570 ppm, respectivamente, y las distancias de color Δb al material no tratado no muestran prácticamente ningún cambio de la tonalidad amarillo-marrón (0,9 y 0,3, respectivamente).

Ejemplo comparativo 2:

Tras el tratamiento con 1,0 g/l de bis(hidroxilamonio) sulfato, el contenido de manganeso se reduce drásticamente (150 ppm y 160 ppm, respectivamente), y la distancia de color Δb muestra un drástico cambio de amarillo a azul (-24,6 y -27,0, respectivamente) y, por tanto, un muy buen efecto de neutralización.

Ejemplo comparativo 3:

También se puede lograr un buen efecto de neutralización con 1,0 g/l de metabisulfito de Na. Sin embargo, el tratamiento no es igualmente eficaz y, en consecuencia, el contenido residual de manganeso es mayor y el tono azul es menos brillante.

Ejemplo comparativo 4:

Con 0,2 g/l de ácido L-(+)-ascórbico sin la adición de un ácido carboxílico orgánico, sólo se puede eliminar una pequeña proporción del óxido de manganeso, y el efecto de neutralización es pequeño.

Ejemplos comparativos 5 y 6:

Estos ejemplos muestran el efecto de la adición de ácidos que no están de acuerdo con la invención. La proporción de mezcla se seleccionó de tal manera que se alcanzara el mismo valor de pH que con el ácido cítrico, a saber 4,5, con un contenido de 0,2 g/l de ácido L-(+)-ascórbico en el licor de tratamiento:

Aunque el efecto puede ser mejorado significativamente en la mezcla con el agente complejante ácido hidroxietanedifosfónico (HEDP) en comparación con la misma cantidad de ácido ascórbico puro, pero claramente cae detrás de la combinación con el ácido cítrico como se prefiere según la invención con respecto a la eliminación de manganeso, y la distancia de color medida refleja la contaminación todavía bien reconocible de la sombra de índigo por el dióxido de manganeso residual (Ejemplo comparativo 5).

Con el ácido fosfórico como adición (Ejemplo comparativo 6), este resultado se ve aún más claramente, lo que también puede deberse a la formación de fosfatos poco solubles.

Ejemplos comparativos 7 y 8:

De estos ejemplos se desprende claramente que los ácidos carboxílicos orgánicos no muestran ninguna acción neutralizante satisfactoria sin la adición de ácido ascórbico, y tampoco lo hace el ácido ascórbico solo; por lo tanto, existe un efecto sinérgico.

Aunque el ácido cítrico (ejemplo comparativo 7) puede aparentemente reducir el contenido de manganeso, presumiblemente debido a sus propiedades de complejamiento hacia los iones metálicos, el efecto óptico queda muy por detrás del de una combinación con ácido ascórbico, y la distancia de color Δb todavía muestra claramente la decoloración amarillo pardusca de los residuos de óxido de manganeso.

En el caso del ácido acético (Ejemplo comparativo 8), no se observa casi ningún efecto óptico del tratamiento (Δb insignificamente pequeño para ambos materiales), y el contenido de manganeso se redujo un poco sólo para el material 2.

Ejemplo 1:

Por el contrario, con la misma cantidad de ácido L-(+)-ascórbico que en el Ejemplo Comparativo 4, pero en combinación con el ácido cítrico en una proporción de mezcla de 1:3 partes en peso, se consigue una excelente neutralización, que es totalmente comparable con la referencia del Ejemplo Comparativo 2 con respecto al brillo y la luminosidad del tono azul.

Ejemplo 2:

Si este tratamiento según el ejemplo 1 se realiza con ácido D-(–)-isoascórbico en condiciones por lo demás idénticas, no se encuentran diferencias con respecto al ejemplo 1.

Ejemplo 3:

También en combinación con el ácido acético (proporción de mezcla 1:3,5 partes en peso), se puede lograr un muy buen efecto de neutralización, que corresponde a la referencia del Ejemplo Comparativo 3 con respecto a la eliminación del manganeso y la distancia de color, con la misma cantidad de ácido L-(+)-ascórbico. Sin embargo, deben añadirse cantidades algo mayores en comparación con el ácido cítrico.

Ejemplo comparativo	Neutralización	Proporción de mezcla	Concentración	El valor del pH en el licor
1	sólo agua blanda	–	–	7.4
2	sulfato de bis(hidroxilamonio)	–	1.00 [g/l]	5.2
3	Na metabisulfito	–	1.00 [g/l]	3.5
4	El ácido L-(+)-ascórbico	–	0,20 [g/l]	6.6
5	Ácido L-(+)-ascórbico + HEDP	1:2.4	0,68 [g/l]	4.5
6	Ácido L-(+)-ascórbico + ácido fosfórico	1:2.4	0,68 [g/l]	4.5
7	sólo el ácido cítrico	–	0,60 [g/l]	4.5
8	sólo el ácido acético	–	0,76 [g/l]	4.5
Ejemplo				
1	Ácido L-(+)-ascórbico + ácido cítrico	1:3.0	0,80 [g/l]	4.5
2	D-(–)-ácido isoascórbico + ácido cítrico	1:3.0	0,80 [g/l]	4.5
3	Ácido L-(+)-ascórbico + ácido acético	1:3.8	0,96 [g/l]	4.5

Cuadro 1: Estudio de los tratamientos de neutralización

Ejemplo comparativo	Neutralización	Contenido de manganeso	Eliminación de manganeso	La distancia de color Δ
1	sólo agua blanda	4820 [ppm]	2.4%	0.3
2	sulfato de bis(hidroxilamonio)	150 [ppm]	97.0%	–24.6
3	Na metabisulfito	680 [ppm]	86.2%	–22.4
4	El ácido L-(+)-ascórbico	4080 [ppm]	17.4%	–6.5
5	Ácido L-(+)-ascórbico + HEDP	3600 [ppm]	27.1%	–17.8
6	Ácido L-(+)-ascórbico + ácido fosfórico	3310 [ppm]	33.0%	–14.7
7	sólo el ácido cítrico	2550 [ppm]	48.4%	–10.8
8	sólo el ácido acético	4560 [ppm]	7.7%	1.9
Ejemplo				
1	Ácido L-(+)-ascórbico + ácido cítrico	520 [ppm]	89.5%	–23.2

2	D-(–)-ácido isoascórbico + ácido cítrico	530 [ppm]	89.2%	–23.2
3	Ácido L-(+)-ascórbico + ácido acético	740 [ppm]	85.0%	–22.8

Tabla 2: Resultados de los tratamientos de neutralización en el material 1

Ejemplo comparativo	Neutralización	Contenido de manganeso	Eliminación de manganeso	La distancia de color Δ
1	sólo agua blanda	4570 [ppm]	11.1%	0.9
2	sulfato de bis(hidroxilamonio)	160 [ppm]	96.9%	–27.0
3	Na metabisulfito	1420 [ppm]	72.4%	–24.7
4	El ácido L-(+)-ascórbico	4210 [ppm]	18.1%	–12.3
5	Ácido L-(+)-ascórbico + HEDP	3410 [ppm]	33.7%	–20.5
6	Ácido L-(+)-ascórbico + ácido fosfórico	3420 [ppm]	33.5%	–18.9
7	sólo el ácido cítrico	2030 [ppm]	60.5%	–19.2
8	sólo el ácido acético	4090 [ppm]	20.4%	–0.1
Ejemplo				
1	Ácido L-(+)-ascórbico + ácido cítrico	860 [ppm]	83.3%	–26.3
2	D-(–)-ácido isoascórbico + ácido cítrico	840 [ppm]	83.5%	–26.1
3	Ácido L-(+)-ascórbico + ácido acético	1100 [ppm]	78.6%	–24.6

Tabla 3: Resultados de los tratamientos de neutralización en el material 2