

26



229997

229997

P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "PERFECCIONAMIENTOS EN LOS PROCEDIMIENTOS DE BLANQUEO", a favor de la firma holandesa UNILEVER, N.V., residente en ROTTERDAM (Holanda), calle Museumpark, n° 1.

- / -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a procedimientos de blanqueo y a composiciones de blanqueo; en particular se refiere a procedimientos y a composiciones adecuadas para quitar manchas de materiales textiles.

5.

Muchas composiciones detergentes contienen un persal inorgánico tal como perborato o percarbonato sódico para proporcionar propiedades de blanqueo. Estos persales proporcionan un blanqueo satisfactorio cuando el detergente es utilizado en ebullición, pero a menores temperaturas su acción es más bien lenta. Esta desventaja se está volviendo importante por el uso

10.

229997

26



creciente de máquinas lavadoras que funcionan a una temperatura de, por ejemplo, 50-60°C. Un objeto de la presente invención es el proporcionar un blanqueo más efectivo en el periodo de lavado normal a esta temperatura que el que es obtenido con el persal solo.

5.

Los procedimientos y composiciones según la invención también encuentran aplicación en la industria textil y en el lavado comercial de ropas.

Se ha encontrado que se puede obtener perfeccionamientos en el blanqueo por el empleo de una solución acuosa que contiene peróxido de hidrógeno y un éster carboxílico orgánico tal como se caracteriza más adelante.

10.

También se ha encontrado que se puede proporcionar composiciones blanqueadoras perfeccionadas, las cuales contienen un persal inorgánico junto con un éster carboxílico orgánico que tiene una o más agrupaciones éster en la molécula. Los ésteres que son adecuados para ser empleados de acuerdo con la invención son caracterizados por el siguiente ensayo:

15.

A una solución, a 60°C que contiene lo siguiente en 1.000 ml. de agua destilada:

20.

2.5 g $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$

0.615 g $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$

(a 10.4% de oxígeno disponible)

0.5 g de tetra-propilen-bencen-sulfonato sódico se añade una cantidad de éster, en proporción equimolecular al oxígeno disponible. Los ésteres acuosolubles y aquéllos que son líquidos a 60°C son añadidos directamente a la solución acuosa; otros ésteres tienen que ser disueltos en 10 ml. de alcohol etílico, antes de la adición, reduciéndose en estos casos el volumen de agua destilada a 990 ml. La mezcla es agi-

25.

30.

229997

26



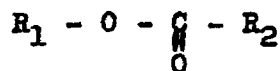
5. tada mecánicamente por medio de un agitador de vidrio de 19 mm a 600 rpm. y mantenida a 60°C. Después de 5 minutos se retira un alícuota de 100 ml. y es vertido inmediatamente mediante pipeta sobre una mezcla de 250 g de hielo picado y 15 ml. de ácido acético glacial. Entonces se añade 0.4 g de yoduro potásico. El yodo liberado es titulado inmediatamente con tiosulfato sódico 0.1N, utilizando almidón como indicador, hasta la primera desaparición del color azul.

10. Los ésteres que dan un título de 1.5 ml. o más en este ensayo, pueden ser utilizados en composiciones y procedimientos de blanqueo según la invención.

15. De acuerdo con el presente invento, se proporciona un proceso de blanqueo en el que se utiliza una solución acuosa de peróxido de hidrógeno y un éster carboxílico orgánico que dan un título de no menos que 1.5 ml. de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.1 N en el ensayo definido anteriormente.

20. Además, la presente invención proporciona una composición de blanqueo que contiene un persal inorgánico junto con un éster carboxílico orgánico que da un título de no menos que 1.5 ml. de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.1 N en el ensayo definido anteriormente.

Los ésteres que dan un título de no menos que 1.5 ml. de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.1 N en el ensayo definido anteriormente y que, por tanto, pueden ser utilizados según la invención, incluyen compuestos comprendidos dentro de la clase



25. en la cual R_1 unida al átomo de oxígeno del enlace de éster, ejerce un efecto de atracción de electrones; y R_2 puede ser un radical alquilo, arilo o alicíclico, o un radical alquilo, arilo o alicíclico sustituido.

229997

26



Los ésteres no deben dar productos de hidrólisis fácilmente oxidables tales como fenoles polihídricos, aldehidos alifáticos inferiores no sustituidos y alfa- y beta-dicetonas.

Ejemplos de ésteres comprendidos dentro del alcance del invento, o sea, que dan un título de a lo menos 1.5 ml. de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.1 N en el ensayo definido anteriormente, son encontrados en las siguientes clases:

a) Ésteres de fenoles y fenoles sustituidos.

Son ejemplos:

10.

Acetato de fenilo
Benzoato de fenilo
P-nitrobenzoato de fenilo
Cinamato de fenilo
Acetato de p-cresilo

15.

Benzoato de o-nitrofenilo
Benzoato de o-carboxifenilo
Acetato de o-carboxifenilo
Acetato de p-carboxifenilo
Acetato de p-fenilfenilo

20.

Fluorato de fenilo
Benzoato de p-bromofenilo
Éster benzoílico del fenol sulfonato potásico
(o sódico) comercial
Nicotinato fenílico

25.

b) Ésteres de alcoholes alifáticos monohidroxílicos que contienen substituyentes que ejercen una influencia de atracción de electrones, tales como tricloroetilo. Un ejemplo es:

Acetato de tricloroetilo

30.

c) Ésteres de alcoholes alifáticos polihidroxílicos que contienen varios grupos éster situados en átomos de carbono adyacentes, particularmente

229997²⁶



Hexa-acetato de manitol

Hexa-acetato de sorbitol

d) Ésteres de mono- y disacáridos que contienen preferiblemente tres o más grupos éster en átomos de carbono adyacentes.

5. Son ejemplos:

Penta-acetato de fructosa

Penta-acetato de glucosa

Tetra-acetato de glucosa

Octa-acetato de sacarosa

10. e) Ésteres que contienen dos grupos éster unidos al mismo átomo de carbono, tal como pueden ser obtenidos por acilación de aldeídos, son ejemplos:

Diacetato de p-nitrobenzaldehído

Triacetato de aldehído glicólico

15. Diacetato de benzaldehído

Diacetato de furfural

Diacetato de cloral

20. f) Ésteres de las formas enólicas de las cetonas, preferiblemente no alfa- y beta-dicetonas u otras cetonas fácilmente oxidables, son ejemplos:

Acetato de Δ^1 -ciclohexenilo

Acetato de isopropenilo

g) Ésteres de derivados N-sustituídos de hidroxilamina, es un ejemplo:

25. Ácido acetil-aceto-hidroxiámico

Los ésteres sólidos se prestan fácilmente a la incorporación en composiciones de forma sólida.

Los ésteres sólidos e insolubles en agua deben, no obstante, estar presentes en un estado finamente dividido, en una composición sólida.

30.



El peróxido de hidrógeno no puede, como es natural, ser incluido en una composición sólida, y las soluciones blanqueadoras preparadas a partir de peróxido de hidrógeno tienen que ser preparadas a medida que son necesarias para el uso.

5.

El peróxido de hidrógeno puede ser añadido a la solución como tal, o puede ser liberado in situ por un persal.

Por "persal inorgánico" se entiende una sal que dará lugar a la formación de peróxido de hidrógeno en solución acuosa. Compuestos adecuados son los perboratos, percarbonatos, perpirofosfatos y persilicatos de metales alcalinos. Estos no son verdaderos persales en el sentido estrictamente químico, pero se supone que contienen peróxido de hidrógeno de cristalización, el cual es liberado en solución acuosa.

10.

La invención puede ser aplicada a baños de blanqueo tal como son utilizados para tratar textiles, lavar licores tal como son utilizados en el lavado comercial de ropas y en composiciones de blanqueo sólidas. Las composiciones de blanqueo sólidas pueden contener, en adición a un persal y un éster según el invento, sales inertes, agentes alcalinos y una pequeña proporción de detergente.

15.

20.

La invención puede ser aplizada ulteriormente a composiciones detergentes, que contendrán un detergente inorgánico que puede ser jabón o un detergente no jabonoso orgánico. Detergentes no jabonosos orgánicos adecuados son los sulfonatos de alquil-arilo, sulfatos de alkilo y las sales de ésteres o ésteres del ácido isetiónico.

25.

Las composiciones según el invento deben contener preferiblemente una o más sustancias alcalinas, en cantidades tales que composiciones similares que no contienen ésteres proporcionen un pH comprendido dentro de la gama de 9-11 cuan-

30.



do sean disueltas en la concentración de blanqueo deseada. La mayoría de composiciones detergentes comunes contienen suficiente material alcalino para este efecto. Son materiales alcalinos adecuados, por ejemplo, jabón, carbonatos de metal alcalino, fosfatos (incluyendo ortofosfatos y fosfatos condensados acuosolubles, tales como tripolifosfatos y pirofosfatos) y silicatos.

5.

Cuando la invención es aplicada al blanqueo o para lavar licores, preferiblemente está presente alcali suficiente para dar un pH inicial de 9-11 en el licor de blanqueo o lavado antes de la adición del éster.

10.

Las composiciones según la invención pueden contener cualquiera de las adiciones convencionales presentes en composiciones detergentes. Se pueden mencionar, agentes suplementarios para dar cuerpo, materiales inertes y orgánicos tales como sulfatos, cloruros de metal alcalino, carboxi-metil celulosa y agentes fluorescentes.

15.

Las composiciones según la invención no han de contener agua en cantidad suficiente para permitir una reacción química apreciable entre los componentes antes de su uso.

20.

Las proporciones de persal y éster que pueden estar presentes en composiciones según el invento dependerán del tiempo y temperatura del blanqueo, del grado de blanqueo requerido, de la concentración de la solución blanqueadora y del éster y persal individuales utilizados. En la mayoría de condiciones, estas proporciones tienen que ser tales que proporcionen una concentración de persal en solución equivalente a 0.001 a 0.1% de oxígeno disponible.

25.

Teniendo en cuenta estos factores, se puede obtener efectos de blanqueo con composiciones según la invención que

30.

229997 26



contienen relaciones ampliamente variables de persal a éster. Es conveniente medir la actividad del persal en términos de oxígeno disponible. Generalmente, las proporciones de 1/4 a 2 y particularmente de 1/2 a 1 y 1/2 moléculas de éster por átomo de oxígeno disponible, son las preferidas. (Al convertir tales relaciones a proporciones en peso, hay que tener en cuenta el peso molecular del éster y el contenido en oxígeno disponible del persal utilizado). En particular, es preferible utilizar cantidades aproximadamente equivalentes químicamente de éster y de persal. Al determinar tales cantidades químicamente equivalentes hay que tener en cuenta que con los ésteres que contienen más de un grupo éster, no todos los grupos éster habrán de reaccionar necesariamente con el oxígeno disponible del persal. Así, con los diacetatos de aldehído, sólo se supone que reaccione un grupo, con el tetraacetato de glucosa reacciona un grupo y con el pentaacetato de glucosa reaccionan dos grupos.

Quando se utiliza soluciones que son obtenidas por adición de peróxido de hidrógeno y un éster según el invento a un baño alcalino, la relación en peso preferida es de 2 a 15 partes de éster a 1 parte de peróxido de hidrógeno (100%) dependiendo del peso molecular del éster utilizado.

Quando hay que utilizar composiciones según la invención principalmente como un agente de blanqueo, por ejemplo, para añadirlas a baños de blanqueo de textiles o licores de lavado, tales composiciones pueden contener cualquier proporción de éster y persal, estando estos componentes, preferiblemente, presentes en la proporción de 1/4 a 2 moléculas de éster por átomo de oxígeno disponible, preferiblemente un 1/2 a 1 y 1/2 moléculas por átomo de oxígeno disponible. Así, a título de ejem-

229997

26



5. plo, una composición puede contener 33% de persal que tenga 10% de oxígeno disponible y 67% del éster benzoílico del fenol-sulfonato sódico comercial. Utilizando un persal que tenga 15% de oxígeno disponible, la composición puede contener 25% del persal y 75% del éster benzoílico del fenol-sulfonato sódico comercial.

10. Cuando en las composiciones según el invento está presente un detergente orgánico, se puede obtener perfeccionamientos en el blanqueo a concentraciones de lavado normales. Así, por ejemplo, utilizando una composición detergente según la invención con una concentración de 1% en solución acuosa, se puede obtener perfeccionamientos si se encuentran presentes cantidades tan pequeñas como de 1% del persal y 2% del éster, en peso, de la composición. En tales composiciones, no obstante, 15. la cantidad de persal tomada ha de proporcionar a lo menos 0.1% de oxígeno disponible basado en la composición. Generalmente, las composiciones detergentes han de contener de unos 10 a aproximadamente 50% en peso de detergente orgánico. El contenido mezclado éster/persal puede ser tan elevado como el del 20. 70% en peso a condición de que estos componentes sean tomados en relaciones de 1/4 a 2, preferiblemente de 1/2 a 1 y 1/2 moléculas de éster por átomo de oxígeno disponible. Las proporciones efectivas de éster y persal en las composiciones detergentes, en general están comprendidas dentro de la gama de 2 a 30% 25. de éster y 1 a 15% de persal, en peso de la composición.

Los mejores resultados en el blanqueo según la invención, son obtenidos bajo condiciones de agitación efectiva tales como existen, por ejemplo, en una máquina lavadora.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención:



E J E M P L O 1.

Se prepara un baño de blanqueo a 60°C, que contiene los siguientes ingredientes:

- 5. 0.5% de pirofosfato tetrasódico
- 0.021% de peróxido de hidrógeno
(como 100% de H₂O₂)
- 0.136% de diacetato de cloral

siendo los ingredientes añadidos en el orden anterior.

- 10. Se mancha un trozo de tela de algodón por inmersión en extracto de té hirviendo durante 1 hora. Entonces se enjuaga escrupulosamente, se seca y se corta en muestras de ensayo cuyos porcentajes de reflectancia son medidos en un reflectómetro Hunter utilizando el filtro azul. El porcentaje de reflectancia de las muestras de ensayo es medido nuevamente después del blanqueo. El blanqueo obtenido es expresado como la
- 15. diferencia entre las dos lecturas de porcentaje de reflectancia de cada pieza de ensayo.

- 20. Un trozo de tela de algodón manchada de té es sumergido en el baño de blanqueo, con una proporción de tela a licor de 1 a 20, y se agita durante 15 minutos manteniendo la temperatura a 60 ± 2°C. Después de este tiempo la tela es enjuagada tres veces, planchada y se mide su porcentaje de reflectancia. El aumento en porcentaje de reflectancia es 22.7. En un experimento de control similar efectuado en ausencia de diacetato de cloral el aumento en porcentaje de reflectancia es de sólo 13.7.

25. E J E M P L O 2.

Un polvo detergente secado por pulverización tiene la siguiente composición porcentual:

229997

26



- 5. %
 - 21.9 dodecil-(tetrapropileno)-bencen-sulfonato sódico
 - 2.7 lauril-isopropanolamida
 - 19.7 pirofosfato tetrasódico
 - 15.3 tripolifosfato pentasódico
 - 5.5 silicato sódico alcalino (anhidro)
 - 1.6 sodio-carboxi-metil celulosa (60%)
 - 21.3 sulfato sódico
 - 12.0 humedad
- 10. 100.0
=====

Se añade 10 partes de perborato sódico tetrahidrato y 12.7 partes de penta-acetato de gluçosa a 77.3 partes de este polvo detergente y el todo es mezclado.

- 15. Se prepara una solución al 0.5% de la composición acabada, a 60°C, y luego se sumerge una tela manchada de té, preparada tal como se ha descrito en el ejemplo 1, agitando durante 15 minutos y manteniendo la temperatura a 60 ± 2°C. Entonces la tela es enjuagada tres veces, planchada y se mide su porcentaje de reflectancia. El aumento en porcentaje de reflectancia es de 19.0. En un experimento de control sin penta-acetato de glucosa el incremento de porcentaje de reflectancia es de sólo 13.2.

E J E M P L O 3.

- 25. A 76.4 partes de un polvo de jabón que contiene:
 - 50.4% de jabón sódico
 - 16.0% de carbonato sódico
 - 2.8% de silicato sódico neutro y anhidro
 - 30.8% de agua
- 30. se añade 8.0 partes de perborato sódico tetrahidrato y 15.6 partes de éster benzoílico del fenol sulfonato sódico comer-

229997

26



5. cial y el todo es mezclado. Se prepara una solución al 0.8% del producto terminado, a 60°C. A esta solución se añade una tela manchada de té con una proporción de tela a licor de 1 a 20 y se agita durante 15 minutos manteniendo la temperatura a 60 ± 2°C. Entonces la tela es enjuagada tres veces, planchada y se mide su porcentaje de reflectancia. El aumento de porcentaje de reflectancia es de 20.0. En un ensayo de control en ausencia del éster el aumento en porcentaje de reflectancia es de sólo 14.3.

10. En el ensayo de titulación especificado, los ésteres utilizados en los ejemplos anteriores dan la siguiente titulación:

Éster	Titulación (ml. de titosulfato sódico 0.1 N)
Diacetato de cloral	4.6
15. Penta-acetato de glucosa	4.3
Éster benzoílico del fenol-sulfonato sódico comercial	6.5

20. La invención, dentro de su esencialidad, puede ser llevada a la práctica en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios, tiempos, porcentajes y temperaturas más convenientes en cada caso, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.



N O T A

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad inglesa número 21.686/55 y 5.571/56 del 27 de Julio de 1955 y 22 de Febrero de 1956 respectivamente:

5. 1. Perfeccionamientos en los procedimientos de blanqueo caracterizados porque consisten en tratar los materiales a blanquear con una solución acuosa de peróxido de hidrógeno y un éster que tiene un título, en el ensayo definido en la presente, de no menos que 1.5 ml. de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.1N.
10. 2. Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque se libera peróxido de hidrógeno de un persal en la solución.
15. 3. Perfeccionamientos según la reivindicación 1 o 2, caracterizados porque en la solución está presente un material alcalino.
20. 4. Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizados porque la proporción de éster a peróxido de hidrógeno es de 1/4 a 2 moléculas de éster por átomo de oxígeno disponible.
25. 5. Perfeccionamientos según la reivindicación 4, caracterizados porque la proporción de éster a peróxido de hidrógeno está comprendida dentro de la relación de 2 a 15 partes de éster por parte de peróxido de hidrógeno (100% de H_2O_2) en peso.
6. Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizados porque el éster es el éster benzoílico del fenol-sulfonato comercial (sódico o potásico).

229997 26



7. Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque la composición de blanqueo contiene un persal inorgánico y un éster carboxílico orgánico que da un título en el ensayo definido en la presente, de no menos que 1.5 ml. de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.1 N.
- 5.
8. Perfeccionamientos según la reivindicación 7, caracterizados porque dicha composición contiene un material alcalino.
9. Perfeccionamientos según la reivindicación 7 u 8, caracterizados porque dicha composición contiene un detergente orgánico.
- 10.
10. Perfeccionamientos según la reivindicación 9, caracterizados porque el detergente orgánico es jabón.
11. Perfeccionamientos según la reivindicación 9, caracterizados porque el detergente orgánico es un detergente sin jabón.
- 15.
12. Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11 inclusive, caracterizados porque la relación de éster a persal está comprendida dentro de la gama de 1/4 a 2 moléculas de éster por átomo de oxígeno disponible.
- 20.
13. Perfeccionamientos según la reivindicación 12, caracterizados porque la composición de blanqueo contiene de 2 a 30% de su peso del éster y de 1 a 15% en peso de la composición de persal.
- 25.
14. Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 13 inclusive, caracterizados porque el éster es un éster fenílico de un ácido carboxílico, preferiblemente el éster benzófico del fenol sulfonato sódico o potásico comercial.

229997

26 JUL 1956



15. Perfeccionamientos en los procedimientos de blanqueado.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de quince hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

5.

Madrid, a 26 de Julio de 1956

UNILEVER, N.V.

p.a.

JAIME ISERN MIRALLES

P. P.

O/mr.