

AÑO 1958

Expediente núm. \_\_\_\_\_



245150

# REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

245150

## CERTIFICADO DE ADICION

### MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

un **CERTIFICADO DE ADICION** en España,

a favor de

UNILEVER N.V. \_\_\_\_\_, de nacionalidad  
holandesa \_\_\_\_\_ domiciliado en Rotterdam (Holanda).  
calle de Museumpark \_\_\_\_\_ núm. 1.

por:

«MEJORAS», en el objeto de la patente principal núm. 229.997»,  
que fué concedida en 12 de marzo de 1957 por  
«PERFECCIONAMIENTOS EN LOS PROCEDIMIENTOS DE BLANQUEO».

Nº 539

Agente Sr. JAIME ISERN MIRALLES.



245150

C E R T I F I C A D O  
D E  
A D I C I O N

por "MEJORAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 229.997",  
por "PERFECCIONAMIENTOS EN LOS PROCEDIMIENTOS DE BLANQUEO", a  
favor de la firma holandesa UNILEVER N.V., domiciliada en ROT-  
TERDAM (Holanda), Museumpark, núm. 1.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a procedimientos y com-  
posiciones de blanqueo adecuados para eliminar manchas de mate-  
riales textiles y constituyen un perfeccionamientos en, o modi-  
ficación de, la invención descrita en la patente española núm.  
5. 229.997.

Esta patente española se refiere a un procedimiento de  
blanqueo adecuado para ser empleado a temperaturas relativamen-  
te bajas, por ejemplo 50-60°C, en el cual se emplea una solu-  
ción acuosa de peróxido de hidrógeno y un éster que tiene un  
10. título, en un ensayo definido en dicha patente, de no menos de

245150



.2.

- 1.5 ml de tiosulfato sódico 0.1 N. También se refiere a una composición de blanqueo que contiene un per-salt inorgánico y un tal éster con o sin detergente exento de jabón, formadores de detergente o adiciones. Según se ha descrito, es preferible
5. utilizar en el procedimiento de blanqueo y en la composición, una proporción de 1/4 a 2 moléculas de éster por cada átomo de oxígeno disponible proporcionado por el peróxido de hidrógeno o per-salt presente.
- Ahora se ha encontrado que es ventajoso, en el caso de
10. ciertos ésteres orgánicos de ácidos carboxílicos aromáticos, emplear una proporción más alta de oxígeno disponible a éster, ya que ello reduce una tendencia de las composiciones blanqueadoras que contienen estos ésteres de producir el empalidecimiento del color de colorantes delicados presentes sobre textiles que son sometidos repetidamente al proceso de blanqueo.
15. El procedimiento de blanqueo de la presente invención es uno en el que se utiliza una solución acuosa de peróxido de hidrógeno y un éster de un ácido aril-carboxílico que tiene un título de por lo menos 1.5 ml de tiosulfato sódico 0.1 N en el
20. ensayo definido en la patente nº 229.997, caracterizado porque se emplea entre 4 y 20 átomos de oxígeno disponible para cada molécula de éster. El título en cuestión es referido en las reivindicaciones que terminan esta memoria como un título de por lo menos 1.5.
25. La composición blanqueadora de la invención contiene un per-salt inorgánico y un éster de un ácido aril-carboxílico que tiene el título referido anteriormente, caracterizada porque están presentes de 4 a 20 átomos de oxígeno disponible por cada molécula de éster.
30. También se ha encontrado que la tendencia de los blan-

245150



.3.

- queos en los que se utiliza estos ésteres de ácidos aril-carbo-  
xílico a producir el empaldecimiento de los colorantes puede,  
a lo menos en cierto grado, ser relacionada con la magnitud del  
título de tiosulfato sódico que dan los ésteres. En general, la  
5. tendencia aumenta a medida que sube la magnitud del título, y  
como que los ésteres que confieren las propiedades más deseables  
a las composiciones blanqueadoras son aquéllos que tienen un  
gran título, el problema del empaldecimiento es más serio en  
los ésteres más convenientes.
10. En consecuencia, el éster utilizado en los procedimien-  
tos y composiciones de la invención es, preferiblemente, uno  
que da, en el ensayo en cuestión, un título de por lo menos 3  
ml y especialmente por lo menos 4 ml (referido en las reivindi-  
caciones como un título de por lo menos 4). Algunos de los éste-  
res, por lo demás adecuados al máximo, tienen títulos de hasta  
15. 5 ml o incluso 6 ml, y la invención es aplicable, por tanto,  
con la mayor ventaja cuando se emplea ésteres como aquéllos.
- Los ésteres del propio ácido benzoico son particularmen-  
te útiles, pero se puede emplear tanto ésteres de ácidos benzoí-  
cos substituídos como otros ésteres aromáticos, por ejemplo  
20. naftoatos. Son especialmente adecuados como ésteres el benzoato  
de fenilo y los ésteres benzoílicos del sulfonato de fenol, por  
ejemplo el sulfonato sódico o potásico, incluyendo aquellos en  
los que los grupos benzoilo y fenilo están substituídos ulte-  
riormente. Los ésteres de los ácidos p-nitro-, p-metoxi-,  
25. p-cloro- y p-cian- benzoico pueden ser utilizados a condición  
que, como es natural, el éster sea uno de los que dan un tí-  
tulo según se ha indicado anteriormente. El éster es preferible-  
mente un éster benzoico (incluyendo ésteres benzoicos substi-  
30. tuídos) de un fenol monohídrico: otros ésteres adecuados son

245150



.4.

- 7 N

benzoatos de o-carboxifenilo, o-nitrofenilo y p-bromofenilo.

La siguiente lista contiene ejemplos de ésteres específicos que son adecuados, junto con sus títulos (en ml).

5.	Acido benzoilsalicílico	2.0
	Benzoato de p-bromofenilo	2.0
	Benzoato de o-nitrofenilo	3.9
	Benzoato de fenilo	4.4
	Ester p-clorobenzoílicos del sulfonato de p-hidroxibencen-sodio	4.4
10.	Benzoato de p-carboxifenilo	5.1
	Ester p-nitrobenzoílico del sulfonato de p-hidroxibencen-sodio	5.3
	Ester benzoílico del sulfonato de p-hidroxibencen-sodio	6.5
15.	Ester benzoílico del sulfonato de p-hidroxibencen-potasio	6.8

Los últimos tres de los ésteres anteriores presentan una tendencia particularmente marcada a causar el empaldecimiento de los colorantes.

20. Preferiblemente se emplea substancialmente más de 4 átomos de oxígeno disponible por cada molécula de éster, por ejemplo 4.2, 4.3, 4.5 o más átomos de oxígeno. Se ha obtenido buenos resultados con hasta 6, 7.5 o 10 átomos de oxígeno disponible presente por cada molécula de éster.

25. Cuando se utiliza procedimientos de blanqueo y composiciones en las que la proporción de oxígeno disponible a éster es relativamente alta, a fin de obtener el efecto de blanqueo requerido, puede ser conveniente retener la cantidad de éster y aumentar la cantidad de peróxido de hidrógeno o per-salt a

30. comparación con las cantidades de materias utilizadas en la pa-



# 245150

- tente nº 229.997. Preferiblemente se utiliza una cantidad de éster de más de 0.00005 moléculas/gramo por cada 100 g de solución blanqueadora, y se puede utilizar hasta 0.0033 moléculas/gramo o incluso más: así para el éster benzóico del sulfonato de fenol-sodio, la cantidad utilizada está comprendida preferiblemente dentro de la gama de 0.015 a 1% en peso de solución blanqueadora. En otros aspectos, no obstante, los ingredientes utilizados en los procedimientos y composiciones, y sus cantidades y condiciones de aplicación pueden ser en general aquellas descritas en la patente nº 229.997. Así, en el procedimiento, el peróxido de hidrógeno puede ser utilizado como tal o liberado a partir de un per-salt dentro de la solución; preferiblemente en la solución o en la composición está presente un material alcalino, por ejemplo un fosfato condensado y acuo-soluble o un silicato acuo-soluble.
- 5.
- 10.
- 15.

- Son especialmente valiosas las composiciones de la invención que contienen detergentes orgánicos (por ejemplo jabón o un detergente exento de jabón) y los procedimientos en los que se utiliza estas composiciones, ya que tales compuestos detergentes de propiedades blanqueadoras pueden ser utilizados para el lavado simultáneo de tejidos coloreados delicados y de telas blancas manchadas sin producir daños severos a los tejidos coloreados.
- 20.

Los siguientes Ejemplos ilustran la invención.

25. E J E M P L O 1.

Se prepara dos composiciones blanqueadoras detergentes, sólidas, según la invención, utilizando una base de polvo detergente secado por atomización y que contiene los siguientes materiales en partes en peso

# 245150



	Sulfonato de dodecibencen-sodio (el grupo dodecilo es el deriva- do del tetrapropileno)	21.9
	Silicato sódico alcalino anhidro	6.6
	Pirofosfato tetrasódico	13.1
5.	Tripolifosfato pentasódico	21.9
	Sulfato sódico anhidro	24.4
	Agua	12.1

A 10 partes en peso de esta base de polvo detergente se añade 3.3 partes de perborato sódico tetrahidratado (que contiene 10.5% de oxígeno disponible) y 0.87 partes del éster del ácido benzoico de un sulfonato de fenol-sodio obtenido sulfonando fenol y neutralizando el producto con álcali, dando así una composición blanqueadora según la invención. Una solución al 0.52% en peso de la composición total (que contiene 0.37% en peso de la base de polvo detergente, 0.0128% de oxígeno disponible y 0.032% del éster de ácido benzoico: esto es, 7.52 átomos de oxígeno disponible por cada molécula del éster) es mantenida en un termostato a 60°C. Se sumerge una tela de rayón al acetato azul comercial en la solución durante 10 minutos y se agita continuamente (la relación de líquido de lavado a tela es de 40 partes por 1 parte en peso), después de lo cual es sacado del baño y enjuagado en agua destilada tibia. Este procedimiento de lavado es repetido 9 veces, y el tejido es secado y planchado finalmente.

25. El aspecto visual del tejido planchado es anotado y se mide su incremento de reflectancia con un reflectómetro Hunter utilizando un filtro ambar.

Se prepara una segunda composición según el invento añadiendo 4.1 partes de perborato sódico tetrahidratado (que contiene 10.5% de oxígeno disponible) y 0.86 partes del mismo

30.

# 245150



.7.

.7

éster del ácido benzoico a 10 partes en peso de la base de polvo detergente. Se lava otra muestra del mismo tejido utilizando el procedimiento anterior con una solución al 0.55% en peso de la composición total (que contiene 0.37% en peso de la base de polvo detergente, 0.0160% de oxígeno disponible y 0.032% del éster: esto es, 9.4 átomos de oxígeno disponible por cada molécula del éster) y la tela lavada es ensayada de la misma manera.

5. Se efectúa ensayos comparativos con el mismo tejido de rayon al acetato azul utilizando composiciones de blanqueo similares pero con poco oxígeno disponible: las proporciones de éster quedan fuera del alcance de la invención: en cada caso la solución de lavado contiene 0.37% en peso de la base de polvo detergente descrita antes. Los resultados de todos los ensayos son facilitados en la siguiente tabla

Cantidades de solución de detergente, % en peso	Ester	Atomos de oxígeno por mol de éster	Num. de lavados de 10 minutos	Incremento de reflectancia, %	Aspecto visual del tejido lavado
0.0016	0.064	0.47	1	29.3	Color azul completamente blanqueado
0.0016	0.032	0.94	1	20.9	Débil color azul residual
0.0016	0.032	0.94	2	27.7	Color azul completamente blanqueado
0.0064	0.032	3.76	10	16.1	Color azul empalidecido considerablemente
0.0128	0.032	7.52	10	9.7	Ligero empaldecimiento
0.0160	0.032	9.4	10	10.1	Ligero empaldecimiento
0.0034	Cero	-	10	7.4	Empaldecimiento muy ligero



# 245150

Estos resultados demuestran efectivamente la ventaja que se obtiene del uso de más de 4 átomos de oxígeno disponible por cada molécula de éster.

5. Para demostrar la eficacia de las dos composiciones para el blanqueo de manchas de té, se lleva a cabo ensayos similares utilizando las mismas soluciones de las composiciones para lavar muestras de una tela blanca manchada de té, a 60°C, se emplea únicamente un lavado de 10 minutos, siendo la proporción de líquido de lavado a tela de 20 partes por 1 parte en peso:
10. en cada caso las soluciones de blanqueo contienen 0.37% en peso de la base de polvo detergente. El aumento en reflectancia de las muestras de tela es medido con un reflectómetro Hunter, utilizando un filtro azul.

15. Se lleva a cabo ensayos similares con el mismo tejido manchado de té a fin de proporcionar comparaciones, utilizando poco oxígeno disponible: proporciones de éster fuera del alcance de la invención. Los resultados de todos estos ensayos están indicados en la siguiente tabla.

20.	Cantidades de solución de detergente, % en peso		Átomos de oxígeno por mol de éster	Incremento de reflectancia, %
	Oxígeno disponible	Éster		
	0.0016	0.032	0.94	15.3
25.	0.0128	0.032	7.52	16.0
	0.0160	0.032	9.4	16.2
	0.0160	Cero	-	13.5

30. Estos resultados demuestran que cuando se utiliza más de 4 átomos de oxígeno disponible por cada molécula de éster libre, no se produce descenso de la eficacia en el blanqueo de manchas de té: por el contrario parece existir un ligero perfeccionamiento a comparación con el resultado obtenido utilizando



un átomo de oxígeno disponible por cada molécula de éster.

EJEMPLO 2.

5. Se prepara dos composiciones de blanqueo y detergentes, sólidas, según la invención, que contienen benzoato de p-carboxifenilo como éster, utilizando la base de polvo detergente del Ejemplo 1. A 10 partes en peso de la base de polvo detergente se añade 2.06 partes de perborato sódico tetrahidratado y 0.65 partes del éster para dar una composición; se prepara una segunda composición de la misma manera en que se utiliza 3.3 partes del perborato.

10. A partir de estas composiciones sólidas, se prepara una solución al 0.47% en peso (que contiene 0.37% en peso de la base de polvo detergente, 0.0080% de oxígeno disponible y 0.0242% del éster: esto es, 5 átomos de oxígeno disponible por cada molécula del éster) y una solución al 0.516% en peso (que contiene 0.37% en peso de la base de polvo detergente, 0.0128% en peso de oxígeno disponible y 0.0242% del éster: esto es, 8 átomos de oxígeno disponible por cada molécula del éster), respectivamente. Las soluciones son utilizadas para lavar tejido de rayón al acetato azul comercial según se ha descrito en el Ejemplo 1 excepto en que el proceso de lavado es repetido cuatro veces antes de secar y planchar el tejido. Se mide el incremento de reflectancia tal como antes.

20. Se efectúa ensayos comparativos con el mismo tejido utilizando composiciones de blanqueo similares pero con proporciones de oxígeno disponible: éster situadas fuera del alcance de la invención, conteniendo la solución de lavado, en cada caso 0.37% de la base de polvo detergente. Los resultados de todos los ensayos están facilitados en la tabla siguiente:

245150



Cantidades de solución de detergente, % en peso		Atomos de oxígeno por mol de éster	Incremento en reflectancia, %
<u>Oxígeno disponible</u>	<u>Ester</u>		
0.0056	0.0242	3.5	14.5
0.0080	0.0242	5	11.6
0.0128	0.0242	8	7.9
0.0034	Cero	-	3.7

La reducción en empaldecimiento conseguida por el aumento de la proporción de perborato a éster utilizada es manifestada por los menores incrementos de reflectancia obtenidos.

- Se lleva a cabo un ensayo para mostrar la eficacia de
5. una composición según el invento y que contiene benzoato de p-carboxifenilo en el blanqueo de manchas de té: el procedimiento seguido es el descrito en el Ejemplo 1. Una solución al 0.37% de la base de polvo detergente, que contiene 0.0128% en peso de oxígeno disponible, da un incremento en reflectancia de
10. 13.6%, mientras que la incorporación del éster en la base de polvo detergente para dar una solución correspondiente que contiene 0.0128% de oxígeno disponible y 0.0424% de éster (4,6 átomos de oxígeno por cada mol de éster) conduce a un aumento de reflectancia de 17.7%.

15. EJEMPLO 3.

- Se prepara una composición de blanqueo detergente y sólida según el invento, a partir de 10 partes en peso de la base de polvo detergente del Ejemplo 1, añadiéndole 3.3 partes de perborato sódico tetrahidratado y 0.93 partes del éster
20. p-nitrobenzoílico de un fenol-sulfonato sódico. Este éster ha sido preparado a partir del fenol-sulfonato sódico obtenido sulfonando fenol y neutralizando el producto con álcali: la esterificación es llevada a cabo adicionando cloruro de p-ni-

245150



trobenzoilo disuelto en acetato de etilo simultáneamente con hidróxido sódico acuoso al 30% a una solución agitada vigorosamente, del sulfonato neutralizado en agua a 0°C., de tal manera que se mantiene una solución ligeramente alcalina, manteniendo

5. la temperatura de reacción entre 0 y 5°C, durante un corto tiempo, y permitiendo luego que la mezcla reaccional se ponga a la temperatura ambiente. El éster requerido es aislado por filtración y recristalización de alcohol acuoso.

La composición es ensayada como en el Ejemplo 2, utilizando

10. composiciones adecuadas para la comparación, y los resultados son facilitados en la tabla siguiente

Cantidades en solución de detergente, % en peso		Atomos de oxígeno por mol de éster	Incremento en reflectancia, %
<u>Oxígeno disponible</u>	<u>Ester</u>		
0.0016	0.0345	1	22.5
0.0128	0.0345	8	8.6
0.0034	Cero	-	5.3

Se ensaya la eficacia de una composición que contiene el éster p-nitrobenzoílico del fenol-sulfonato sódico en el blanqueo de manchas de té, por el procedimiento del Ejemplo 1.

15. Una solución al 0.37% de la base de polvo detergente, que contiene 0.0128% en peso de oxígeno disponible, da un incremento en reflectancia de 13.6%, mientras que la incorporación del éster en la base de polvo detergente para dar una solución correspondiente que contiene 0.0128% de oxígeno disponible y
20. 0.0604% de éster (4.6 átomos de oxígeno por mol de éster) conduce a un incremento en reflectancia de 16.6%.

E J E M P L O 4.

Se prepara composiciones de blanqueo detergentes y só-



- 7 NO

# 245150

- lidas según el invento, a partir del éster p-clorobenzoílico de un fenol-sulfonato sódico, siendo obtenido el éster utilizando un procedimiento análogo al facilitado para el compuesto nitro correspondiente en el Ejemplo 3, excepto en que el cloruro es
5. añadido sin disolvente, y el producto filtrado es purificado lavándolo con clorobenceno y luego con petróleo. A 10 partes en peso de la base de polvo detergente del Ejemplo 1, se añade 2.06 partes de perborato sódico tetrahidratado y 0.903 partes del éster p-clorobenzoílico. Se prepara una segunda composición
10. utilizando 3.3 partes de perborato a fin de dar una mayor proporción de oxígeno disponible a éster.

Las dos composiciones, junto con una tercera que contiene una proporción de perborato a éster comprendida fuera del alcance de la invención, son ensayadas según se ha descrito en el Ejemplo 2. Los resultados están relacionados en la tabla siguiente

15.

Cantidades en solución de detergente, % en peso		Átomos de oxígeno por mol de éster	Incremento en reflectancia, %
<u>Oxígeno disponible</u>	<u>Éster</u>		
0.0056	0.0334	3.5	16.1
0.0080	0.0334	5	12.7
0.0128	0.0334	8	11.1

La eficacia de una composición que contiene el éster p-clorobenzoílico del fenol-sulfonato sódico en el blanqueo de manchas de té es ensayada por el procedimiento del Ejemplo 1. Una solución al 0.37% de la base de polvo detergente, que contiene 0.0128% en peso de oxígeno disponible, da un incremento en reflectancia de 13.6%, mientras que la incorporación del éster en la base de polvo detergente para dar una solución correspondiente que contiene 0.0128% de oxígeno disponi-

20.

245150



.13.

ble y 0.0585% de éster (4.6 átomos de oxígeno por mol de éster) conduce a un incremento de reflectancia del 16.9%.

5. La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada 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 y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

= . =



245150

## N O T A

Descrito el invento, se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridades inglesas núms. 34.845 del 8 de Noviembre de 1.957 y 7.191 del 6 de Marzo de 1.958, existiendo en ambas unidad de invención:

5. 1. Mejoras en el objeto de la patente principal núm. 229.997, por "Perfeccionamientos en los procedimientos de blanqueo", en las que se utiliza una solución acuosa de peróxido de hidrógeno y un éster de un ácido aril-carboxílico, teniendo el éster un título de por lo menos 1.5 según se ha definido en
10. la presente, c a r a c t e r i z a d a s porque se emplea de 4 a 20 átomos de oxígeno disponible por cada molécula de éster.
2. Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque se emplea de 4.5 a 10 átomos de oxígeno disponible por cada molécula de éster.
15. 3. Mejoras según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizadas porque en la solución está presente un material alcalino.
4. Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas porque el éster es un éster benzóico de un fenol sulfonato.
20. 5. Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizadas porque el éster es un éster de ácido benzóico.
6. Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizadas porque el éster tiene un título de por
- 25.



245150

lo menos 4.

7. Mejoras en el objeto de la patente principal núm. 229.997, por "Perfeccionamientos en los procedimientos de blanqueo".

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

Madrid, a 7 de Noviembre de 1.958.

UNILEVER N.V.

10. p. a.

JAIWE ISERN MIRALLES