

255675

255675



PATENTE DE INVENCION

British Cognate Patent Applications
Nos. 4843/59 and 33568/59 -
Thomas Hedley & CO. Limited.

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de obtención de composiciones
detergentes sólidas".

=====

Solicitante: THOMAS HEDLEY & CO. LTD., entidad británica,
domiciliada en Phoenix Buildings, Collingwood
Street, NEWCASTLE UPON TYNE 1, Northumberland,
Inglaterra.

=====

Este invento se refiere a composiciones
detergentes dotadas de propiedades de blanqueo o
decoloración.

5. El ácido peroxibenzoico, se ha conocido y
utilizado durante largo tiempo como agente oxidante

255675



- en la química de preparación u analítica. Desgraciadamente, el ácido peroxibenzoico posee una reducida estabilidad, y se descompone aproximadamente en la proporción del 10% por semana, a la temperatura ambiente, aun mantenido aislado. Indudablemente debido en gran parte a este inconveniente, no se ha considerado práctico el utilizar el ácido peroxibenzoico como agente oxidante industrial, por ejemplo como agente industrial de blanqueo o decoloración. Esto es especialmente lamentable dado que el ácido peroxibenzoico es, potencialmente, un excelente agente de blanqueo y acusadamente superior al perborato sódico que es un agente de blanqueo normalmente empleado en las preparaciones domésticas para el lavado. Así, el ácido peroxibenzoico en solución alcalina limpia las telas manchadas con té a 54°C., en 5 minutos, en un grado que solo puede lograrse en 10 minutos y en ebullición utilizando peróxido de hidrógeno alcalino de contenido de oxígeno disponible equivalente.

- Se ha comprobado que algunas formas sustituidas de ácido peroxibenzóico poseen buena estabilidad y pueden incorporarse utilmente en composiciones detergentes sólidas, más especialmente en composiciones en forma de polvo, grumos o granulos.

- De acuerdo con este invento, se proporciona una composición detergente sólida, que contiene un ingrediente detergente activo y un ácido peroxibenzóico que tiene en el nucleo bencénico sustitutivos entre ellos, por lo menos, un grupo seleccionado de los grupos nitro, cloro, ciano, alkilo inferior y alcoxi inferior, siendo tal la



sustitución que el ácido peroxibenzóico tenga un punto de fusión no inferior a 150°C.

Puede utilizarse una gran variedad de combinaciones de los grupos sustituyentes mencionados, a condición de que el ácido sustituido tenga un punto de fusión de 50°C, por lo menos. Se comprenderá, que no es un fenómeno general que la sustitución en el núcleo bencénico del ácido peroxibenzóico comunique estabilidad, y no podría haberse previsto de la información disponible en la literatura que fuera posible lograrlo empleando determinados sustituyentes elegidos. El mecanismo verdadero por el cual estos sustituyentes aumentan la estabilidad, no se ha establecido claramente.

Aunque distintas combinaciones de los grupos sustituyentes antes indicados dan lugar a una mejora satisfactoria en la estabilidad, se prefiere no incluir más de dos grupos nitro, a causa del peligro de explosión que ofrecen los compuestos polinitro. Además, a causa de la dificultad de preparar compuestos con un número mayor de sustituyentes en el núcleo bencénico, se prefiere que no existan más que tres grupos sustituyentes (además del grupo peroxi-carboxilo, ya presente).

La tabla 1 que figura a continuación indica los puntos de fusión, la estabilidad y los efectos de blanqueo utilizando distintos sustituyentes. A causa de las dificultades técnicas implicadas en la obtención de datos susceptibles de reproducirse del tipo descrito, los solicitantes no se comprometen a garantizar la exactitud cuantitativa de las cifras que se facilitan, aunque son cualitativamente

255875



correctas y representativas de los efectos implicados.

TABLA I

	<u>Sustitutivo</u>	<u>Pureza</u>	<u>P.F.</u>	<u>Pérdida de oxígeno por semana</u>	<u>% de color eliminado de tela de algodón con manchas de té.</u>
5.	Ninguno x	93.3%	42°C	10.0%	65%
	2-metilo x	91.4%	32°C	15.1%	95%
	2-metoxi x	68.4%	Ca. 30°C	39.1%	-
	3-metoxi x	77.0%	Ca. 30°C	44.5%	-
	4-cloro	98.5%	106°C (dec.)	0.1%	82%
10.	2-nitro	96.9%	98°C	0.3%	77%
	4-metilo	96.5%	96°C	0.1%	57%
	3-cloro	97.3%	92°C	0.2%	81%
	2,4-dicloro	100%	92°C	0.2%	84%
	3-nitro	98.0%	92°C	0.3%	84%
15.	4-metoxi	90.2%	90°C	0.3%	64%
	4-butilo terc.	95.9%	85°C	0.3%	72%
	3-metilo	93.0%	72°C	0.6%	69%
	4-isopropilo	93.0%	65°C	0.5%	70%
	2-cloro	95.0%	53°C	1.2%	57%
20.	4-ciano	49.0% ^{muy superior}	50°C	2.4%	89%
	4-nitro	84.9% ^{muy superior}	50°C	0.1%	89%

(x Se incluyen para fines de comparación).

25. El porcentaje de eliminación de color obtenido con perborato sódico utilizado en las mismas condiciones y con el mismo contenido de oxígeno disponible en el baño de decoloración, fué de 4%.

Para determinar la estabilidad de los peroxi-ácidos, se almacenan en la oscuridad a la temperatura ambiente en un frasco cerrado; el contenido de oxígeno disponible se



determina al principio y al final y a intervalos adecuados durante el período de almacenamiento; la pérdida media de oxígeno por semana, se calcula a continuación. El contenido de oxígeno disponible, se determina como sigue:

5. Se pesan 0,05 g. del peroxi-ácido en un frasco cónico de 250 ml., y se añaden 10 ml. de dioxano. Cuando el peroxi-ácido se ha disuelto por completo, se añaden 10 ml. de ácido acético glacial y 10 ml. de solución acuosa de ioduro potásico al 10%, y luego 50 ml. de agua destilada.
10. El iodo se titula con solución de tiosulfato sódico 0,025N utilizando tiodeno como indicador, cerca del punto final.

- La potencia de colorante del peroxi-ácido se determina añadiendo una cantidad suficiente de éste a una solución acuosa al 0,5% de una composición detergente sintética y comercial para trabajo enérgico, que no contenga ningún otro agente de blanqueo, para dar un contenido de oxígeno disponible de la solución, de 50 partes por millón.
15. El pH se ajusta a 9 por adición de sosa cáustica o ácido sulfúrico, como se precise. En esta solución se agita un pedazo de tejido de algodón manchado con té, de 2" cuadradas, durante 5 minutos a 54°C., y luego se enjuaga y se seca. La "reflectancia" de la tela se mide por un espectrofotómetro de reflectancia EEL.
- 20.

25. El porcentaje de eliminación de color es la reflectancia de la tela decolorada menos la reflectancia de la tela manchada, dividida por la reflectancia de la tela sin apresto menos la reflectancia de la tela manchada, y multiplicado por 100.

30. Para preparar la tela manchada con té, se prepara una solución de té hirviendo 28g. de té en un litro de



5. agua destilada, sometido a reflujo durante una hora y filtrando la solución a continuación. Se hierve en esta solución filtrada, durante una hora, un pedazo de tela de algodón sin apresto del tipo deseado, de 610 x 914 mm. y luego se enjuaga con agua fría destilada hasta que no puede eliminarse más color, y finalmente se seca.

10. La tabla 1 muestra que los ácidos peroxibenzóicos sustituidos, con puntos de fusión más elevados, tienen mayor estabilidad que los de puntos de fusión inferiores. Es evidente que los compuestos de puntos de fusión superiores a 50°C. son suficientemente estables para tener valor como agentes de blanqueo en productos detergentes sólidos comerciales, mientras que los de puntos de fusión inferiores a 50°C. son demasiado inestables para tener valor comercial.

15. Dado que los peroxi-ácidos son agentes efectivos de blanqueo en la zona de temperaturas comprendida entre 37,8 y 79,5°C., resultan eminentemente adecuados para utilizarse en las operaciones de lavado de textiles, tales como las que se realizan en las máquinas lavadoras domésticas.

20. Las composiciones detergentes a que este invento se refiere, pueden tener, como ingrediente detergente activo, jabón y/o detergentes sintéticos. Son especialmente adecuados los detergentes sintéticos aniónicos, tales como los bencenosulfonatos alquílicos, los fosfatos alquílicos, los isotionatos acílicos grasos, y los tauridos acílicos grasos. Las composiciones pueden contener también las sales constitutivas alcalinas acostumbradas, tales como pirofosfatos, tripoli-fosfatos y los aditivos normales, tales como agentes de suspensión sólidos (por ejemplo carboximetil-celulosa),

25.

30.



254676

- formadores de espuma (por ejemplo alquilolamidas de ácidos grasos, agentes de blanqueo óptico, inhibidores de deslustrado, colores y perfumes. Estas composiciones detergentes, para los fines de lavado doméstico, son
5. generalmente alcalinas y la incorporación en las mismas del ácido peroxibenzóico sustituido, puede dar lugar a perjudicar la estabilidad del ácido peroxibenzóico sustituido. Esto puede remediarse en gran parte granulando el ácido peroxibenzóico sustituido, solo o mezclado con una sal
10. inorgánica neutra o ácida, para obtener gránulos de, por ejemplo, 3,2 mm. de diámetro. Esto reduce considerablemente la superficie relativa de contacto entre el ácido peroxibenzóico sustituido y los demás ingredientes de la composición de lavado, y hace de este modo el peroxi-compuesto
15. sustituido más inmune contra la pérdida de estabilidad. Además, el ácido peroxibenzóico sustituido puede protegerse del contacto con los demás ingredientes de la mezcla, revistiéndolo, con preferencia en forma de gránulos, con un material protector inerte que se elimina por solución, o se
20. funde cuando la composición de lavado se utiliza en las operaciones normales de lavado.
- Un material protector adecuado es la parafina de un valor o índice de iodo (I.V.) 10 o inferior y de un punto de fusión inferior a 49°C. aproximadamente.
25. La tabla 2 que figura a continuación muestra la mejora de la estabilidad del ácido 2,4-dicloro-peroxibenzóico (DCPBA) en una composición detergente sintética de trabajo duro, que se consigue granulándola, con o sin revestimiento subsiguiente, antes de mezclar con el polvo detergente. La
30. tabla indica el porcentaje de descomposición del DCPBA,

255675



medido por pérdida de oxígeno disponible, en polvo detergente, cuando se almacena durante 3 meses en una caja a 21,1°C.

5. En todos los casos, la composición detergente de blanqueo se obtuvo mezclando el ácido 2,4-dicloroperoxidobenzóico preparado, con un detergente en polvo que contenía:
- 23% en peso de dodecil benceno-sulfonato sódico.
 - 39% " " " tripolifosfato sódico.
 - 7% " " " silicatos sólidos.
 - 10. 1% " " " carboximetil celulosa sódica.
 - 19% " " " sulfato sódico.
 - 3% " " " monoetanolamida de coco.
 - 8% " " " agua y varios.

15. En todos los casos la mezcla detergente de blanqueo contenía 3,9% en peso de ácido 2,4-dicloroperoxidobenzóico, que es suficiente para dar un contenido de oxígeno disponible de 0,3% por análisis.

20. Para las muestras que se indican como "sin silicato", la proporción de silicato del polvo detergente se sustituyó por sulfato sódico.

25. En el caso en que el DCPBA estaba en forma de gránulos con una sal inorgánica, los gránulos contenían 50% en peso de DCPBA y el resto de una sal inorgánica. Cuando se aplicaba a los gránulos un revestimiento de cera, la relación ponderal de cera o gránulo era de 0,25:1. La cera empleada tenía un valor o coeficiente de iodo de 10 y un punto de fusión de 40 á 43°C.



213875

TABLA II

		<u>% de descomposición en</u> <u>03 meses</u>
	1. DCPBA sin proteger	94% (un mes)
	2. DCPBA en gránulos de 3,2 mm.	38%
5.	3. DCPBA en gránulos de 3,2 mm. revestimiento de cera, sin silicato.	14%
	4. DCPBA-(NH ₄) ₂ SO ₄ gránulos de 3,2 mm. sin silicato.	14%
	5. DCPBA-NaHSO ₄ gránulos 3,2 mm.	24%
	6. DCPBA-Na ₂ H ₂ P ₄ O ₇ gránulos 3,2 mm.	29%
10.	7. DCPBA-Na ₂ SO ₄ gránulos 3,2 mm.	22%
	8. DCPBA-NaHSO ₄ gránulos 3,2 mm. revestimiento de cera, sin silicato.	9%
	9. DCPBA-Na ₂ SO ₄ gránulos 3,2 mm. revestimiento de cera.	9%

15. Los gránulos se prepararon partiendo del ácido peroxibenzóico sustituido y pulverizado, o de una mezcla de partes ponderales iguales del ácido peroxibenzóico sustituido y pulverizado y de la sal inorgánica pulverizada, por medio de una máquina de preparación de tabletas, que proporcionaba tabletas de 3,2 mm. de diámetro y 9,5 mm. de espesor.

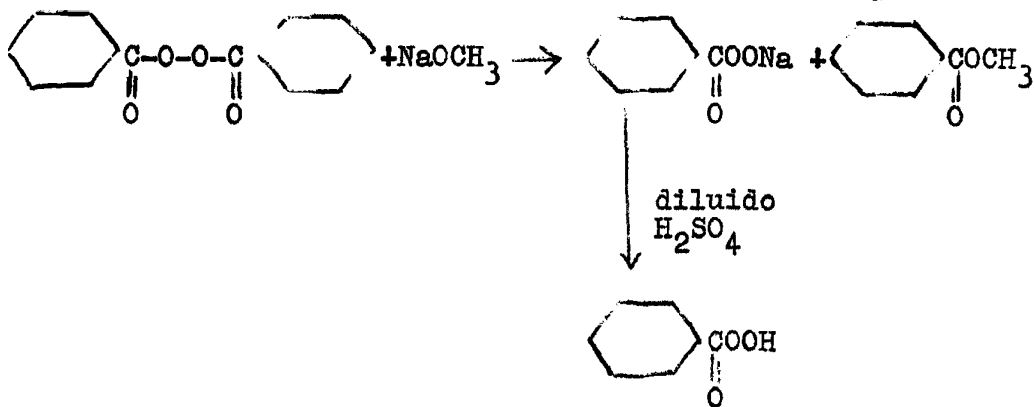
20.

25. En los casos en que los gránulos estaban revestidos, se colocaron 30 partes en peso de gránulos en un tambor rotativo revestido con politeno, y sobre los gránulos, mientras el tambor giraba, se esparció una solución de 7,5 partes en peso de parafina en 17,5 partes en peso de tetracloruro de carbono. Se hizo pasar una corriente de aire a través del tambor, para arrastrar el



vapor de tetracloruro de carbono. Después de distribuir toda la solución de cera sobre los gránulos, se continuó la rotación del tambor hasta que los gránulos dejaron de ser pegajosos.

5. Al usar un polvo detergente de acuerdo con la muestra nº 7 de la tabla 2, pero que contenía gránulos que equivalían al 7,9% en peso de DCPBA (0,75% de oxígeno disponible) sobre la base de la composición total, en un proceso de lavado de tela de algodón manchada con té,
10. empleando el polvo detergente en la proporción de 4 g. por litro de solución de lavado y una relación de tejido a líquido de 1:20, prolongándose el lavado durante 5 minutos a 54°C., el porcentaje de eliminación de las manchas fué el 77%.
15. Un ensayo comparable realizado en las mismas condiciones y utilizando perborato sódico con el mismo contenido de oxígeno disponible en el líquido de lavado, proporcionó solamente el 6% de eliminación de las manchas. Con objeto de obtener el 70% de eliminación de las manchas
20. con perborato sódico, fué preciso hervir la solución de lavado y la tela durante 10 minutos.
25. El ácido peroxibenzóico puede prepararse haciendo reaccionar peróxido de dibenzilo con metóxido sódico en condiciones anhidras, a baja temperatura, (por debajo de 0°C.) seguido de acidificación, de acuerdo con la ecuación química.



Un procedimiento típico es el siguiente:-

- Se disolvieron 10 g. de sodio en 300 ml. de metanol y se enfrió a $-20^{\circ}C$. Se añadieron 100 g. de peróxido de dibenzoilo disueltos en el volumen mínimo de cloroformo (unos 400 ml.) manteniendo la temperatura de 0 á $-5^{\circ}C$. por refrigeración. Después de agitar durante 5 minutos por debajo de $0^{\circ}C$, la mezcla de reacción se añadió a 500 ml. de hielo-agua y se separó la capa de cloroformo. La capa acuosa se extrajo con cloroformo (100 ml.) y luego se acidificó con 250 ml. de ácido sulfúrico al 10%. Esto fué seguido por cuatro extracciones, cada una con 125 ml. de cloroformo. La capa de cloroformo se secó en sulfato sódico y se evaporó sometida a presión reducida. Rendimiento, 42 g. de ácido peroxibenzóico de 96% de pureza.
- Los ácidos peroxibenzóicos nucleares sustituidos se obtienen por el mismo procedimiento, utilizando los peroxidos de dibenzoilo adecuadamente sustituidos. En la tabla 3 se indican los materiales de partida y los rendimientos al preparar de este modo ácidos peroxibenzóicos sustituidos.



TABLA III

	<u>Substituyentes en el material de partida peroxido de dibenzoilo.</u>	<u>Substituyentes en ácido peroxiben-zóico obtenido</u>	<u>Rendimiento.</u>
	4,4'-dimetoxi	4-metoxi	38%
5.	4,4'-dinitro	4-nitro	15%
	2,2'-dicloro-4,4'-dinitro	2-cloro-4-nitro	44%
	4,4'-dimetilo	4-metilo	48%
	2,2'-dimetilo	2-metilo	37%
	2,2'-dimetoxi	2-metoxi	30%
10.	3,3'-dinitro	3-nitro	64%
	2,2',4,4'-tetra cloro	2,4-dicloro	33%
	4,4'-butilo terciario	4-butilo terciario	78%
	4,4'-diciano	4-ciano	15%
	3,3'-dicloro	3-cloro	73%
15.	<p>Los peróxidos de dibenzoilo sustituidos, usados como materiales de partida, pueden obtenerse del cloruro de benzoilo adecuadamente sustituido, por el método de Swain, Stockmayer y Clarke (J. Amer. Chem. Soc. <u>72</u>, 5426, (1.950).</p>		
20.	<p>Los ácidos peroxibenzóicos sustituidos, pueden purificarse por recristalización en cloroformo o por sublimación:</p>		
	<p>Como aclaración de la purificación por recristalización, se disolvió una muestra impura de ácido 2,4-dicloro peroxibenzóico en el volumen mínimo de cloroformo, a la temperatura ambiente, y se enfrió a -40°C. Los cristales precipitados se separaron por filtración y se secaron en un desecador de vacío y se comprobó que tenían una pureza de</p>		
25.			



93,4%.

205875

5. El líquido madre se diluyó con un volumen igual de éter de petróleo (punto de ebullición 40-60°C) se enfrió a -80°C., se filtró rápidamente y los cristales se secaron en un desecador de vacío, para dar una pureza de 98,1%.

Otros peroxi-ácidos que pueden purificarse por la misma técnica, son los ácidos 4-nitro-, 4-cloro- y 4-metil- peroxibenzóicos.

10. Para indicar la purificación por sublimación, la mezcla se calienta a 40-50°C en un baño de agua y se sublima sometida al vacío en un (dedo) frío (enfriado por agua corriente de la instalación). Este método proporcionó muestras de los porcentajes de pureza siguientes.

15.	Acido 4-nitro peroxibenzóico	66,9%
	Acido 2-cloro peroxibenzóico	93,4%
	Acido 4-metil peroxibenzoico	96,9%
	Acido 4-metoxi peroxibenzoico	77,1%
	Acido 2-cloro-4-nitro peroxibenzoico	79,4%
	Acido 3-cloro peroxibenzoico	98,5%
20.	Acido 3-metil peroxibenzoico	92,9%
	Acido 4-isopropil peroxibenzoico	93,0%
	Acido 4-cloro peroxibenzoico	95,5%

N O T A

25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que el procedimiento anteriormente indicado es susceptible de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar



255675

- que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Gran Bretaña el 11 de febrero de 1.959 y el 2 de octubre de 1.959, números respectivos 4843 y 33568, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España:
- "Procedimiento de obtención de composiciones detergentes sólidas", caracterizándose por lo siguiente:
10. 1ª.- Procedimiento de obtención de composiciones detergentes sólidas, caracterizado porque éstas comprenden un ingrediente detergente activo y un ácido peroxibenzoico, que en el núcleo bencénico está substituído con uno o más grupos seleccionados de los grupos nitro, cloro, ciano, alquilo inferiores y alcoxi inferiores, siendo tal la substitución que el ácido peroxibenzoico substituído tiene un punto de fusión de 50°C. o superior.
 15. 2ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque el ácido peroxibenzoico substituído, distribuído en la composición, se prepara de tal modo que se inmuniza, en cierto grado, contra el menoscabo de su estabilidad a causa del contacto con el otro material de la composición.
 20. 3ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque el ácido peroxibenzoico substituído se halla en forma de bolitas.
 25. 4ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 3ª, caracterizado porque el ácido peroxibenzoico substituído se mezcla con una sal inorgánica,

255872



neutra o ácida, antes de prepararse en forma de bolitas.

5².- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 3^a ó 4^a, caracterizado porque las bolitas están revestidas con un material protector inerte.

5. 6².- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 5^a, caracterizado porque el material protector es parafina de un valor de iodo no superior a 10 y de un punto de fusión que no exceda de 49°C.

10. 7².- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el ácido peróxibenzoico sustituido es el ácido 2-cloro-, 3-cloro-, 4-cloro-, 2,4-dicloro-, 2-nitro-, 3-nitro-, 4-nitro-, 3-metil-, 4-metil-, 4-metoxi-, 4-butil terc.-, 4-isopropil-, 4-ciano-, ó 2-cloro-4-nitro-peroxibenzoico.

15. 8².- Procedimiento de obtención de composiciones detergentes sólidas; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria.

20. Esta memoria consta de quince hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

THOMAS HEDLEY & CO. LTD.

J. POMEZ PENA Y ASOCIADOS