



1963

Case No. B.166

287714

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "UN PROCEDIMIENTO DE BLANQUEO", a favor de la firma
holandesa UNILEVER N.V., residente en ROTTERDAM (Holanda)
Museumpark 1.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a procedimientos de
blanqueo y a composiciones blanqueadoras; en particular se
refiere a procedimientos y a composiciones aptos para eli-
minar las manchas de los géneros textiles.

5. Muchas composiciones detergentes contienen una
per-sal inorgánica, tal como el perborato o el percarbonato
sódicos, para obtener propiedades blanqueadoras. Estas
per-sales proporcionan un blanqueo satisfactorio cuando el
detergente se emplea en ebullición, pero a temperaturas
10. bajas su acción es bastante lenta. Esta desventaja se

287714

- 6 MA



vuelve importante con el uso creciente de las máquinas lavadoras, que actúan a temperatura de 50 a 60°C, por ejemplo. Un objeto de este invento es proporcionar un blanqueo más eficaz en el período normal de lavado a esta temperatura que el que se obtiene con la per-sal sola.

5.

Los procedimientos y las composiciones de acuerdo con este invento hallan también aplicación en la industria textil y en la lavandería comercial.

10.

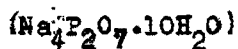
Se ha descubierto que pueden lograrse mejoras en el blanqueo con el uso de una solución acuosa que contenga peróxido de hidrógeno y un éster de ácido carbónico o de ácido pirocarbónico según se define más adelante.

15.

Se ha descubierto además que pueden obtenerse composiciones de blanqueo mejoradas que contengan una per-sal inorgánica junto con un éster de ácido carbónico o de ácido pirocarbónico. Los ésteres aptos para usar en este invento se caracterizan por el siguiente ensayo de formación del per-ácido:

20.

A una solución a 60°C, que contiene en 500 cc de agua destilada los ingredientes siguientes:
1,25 gramos de decahidrato de pirofosfato sódico



0,154 gramos de perborato sódico ($\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)
(a 10,4% de oxígeno útil)

25.

se añade una cantidad de éster en proporción equimolecular respecto al oxígeno útil. Los ésteres solubles en agua se añaden directamente a la solución acuosa; los otros ésteres deben

287714



1963

disolverse en 10 cc de alcohol etílico antes de la adición, y el volumen de agua destilada se reduce en tales casos a 490 cc. Los derivados ácidos deben neutralizarse antes de la adición.

5. La mezcla se agita mecánicamente por medio de un agitador de vidrio de 3/4 de pulgada, a 600 revoluciones por minuto, y se la mantiene a 60°C. Al cabo de 1 minuto y al cabo de 5 minutos se retiran porciones de 100 cc y se las pasa inmediatamente con pipeta a una mezcla de 250 gramos de hielo triturado y 15 cc de ácido acético glacial. Luego se añaden 0,4 gramos de yoduro potásico. El yodo liberado se titula inmediatamente con tiosulfato sódico 0,1-n, empleando almidón como indicador, hasta el primer desvanecimiento del color azul.
- 10.
- 15.

Los ésteres que pueden usarse en las composiciones y los procedimientos de blanqueo de este invento son los que dan un título de 1,0 mililitros o más en esta prueba, al cabo de 1 minuto o al cabo de 5 minutos, o en ambos casos.

20. En virtud de este invento se proporciona un procedimiento de blanqueo en el que se usa una solución acuosa de peróxido de hidrógeno y un éster de ácido carbónico o de ácido pirocarbónico, la cual da un título no inferior a 1,0 mililitros de tiosulfato sódico 0,1-n en la prueba definida antes.
- 25.

Este invento proporciona además una composición de blanqueo que contiene una per-sal inorgánica junto con un éster de ácido carbónico o de ácido pirocarbónico, la cual da un título no inferior a 1,0 cc de tiosulfato sódico 0,1-n en la prueba definida antes.

30.

287714



5. Los ésteres que dan un título no inferior a 1,0 cc de tiosulfato sódico 0,1-n en la prueba definida antes, y que por lo tanto pueden usarse conforme a este invento, incluyen los compuestos de la clase $R_1O.CO.OR_2$, donde R_1 ejerce un efecto atractivo de electrones y R_2 es un radical alquílico, arílico o alicíclico o un radical alquílico, arílico o alicíclico substituido.

10. Los ésteres no deben proporcionar productos de hidrólisis de fácil oxidación, como los fenoles polihídricos.

Ejemplos de ésteres dentro de la esfera de este invento, o sea los que dan un título de 1,0 cc por lo menos de tiosulfato sódico 0,1-n en la prueba definida antes, son:

- el carbonato sódico de p-sulfofenil-etilo
- el carbonato sódico de p-sulfofenil-metilo
- 15. - el carbonato sódico de p-sulfofenil-fenilo
- el piracarbonato de dietilo
- el carbonato de p-carboxifenil-etilo
- el carbonato de p-carboxifenil-metilo
- el carbonato de p-carboxifenil-fenilo
- 20. - el carbonato de o-carboxifenil-etilo
- el carbonato de o-carboxifenil-metilo
- el carbonato de p-carboxifenil-n.propilo
- el carbonato de p-carboxifenil-n.butilo
- el carbonato de bencil-p-carboxifenilo
- 25. - el carbonato sódico de p-sulfofenil-n.propilo
- el carbonato sódico de p-sulfofenil-n.butilo
- el carbonato sódico de p-sulfofenil-bencilo.

El peróxido de hidrógeno no puede, desde luego, incluirse en una composición sólida, y las soluciones blan-

287714



queadoras hechas de peróxido de hidrógeno deben prepararse cuando lo requiera el uso. El peróxido de hidrógeno puede añadirse a la solución como tal, o bien puede ser liberado in situ de una per-sal.

5. Por "per-sal inorgánica" se significa una sal que en solución acuosa de origen a peróxido de hidrógeno. Compuestos apropiados son los perboratos, percarbonatos, perpirofosfatos y persilicatos de metalalcalino. Se cree que estos compuestos no son per-sales auténticas en el estricto sentido químico, sino que contienen peróxido de hidrógeno de cristalización, el cual se libera de la solución acuosa.
10. El invento puede aplicarse a los baños de blanqueo como los que se usan para tratar los géneros textiles; a los líquidos de lavado, tales como los que se usan en la lavandería comercial; y a las composiciones sólidas de blanqueo. Las composiciones sólidas de blanqueo pueden contener, además de una per-sal y de un éster según este invento, sales inertes, agentes alcalinos y una pequeña proporción de detergente. El invento puede aplicarse además a composiciones detergentes
15. que contengan un detergente orgánico, el cual puede ser jabón o un detergente orgánico no jabonoso. Detergentes orgánicos no jabonosos apropiados son los sulfonatos de alquilarilo, los sulfatos de alquilo y las sales de ésteres o éteres de ácido isotiónico. Las composiciones según este invento
20. deben contener de preferencia una o más substancias alcalinas en cantidades tales que composiciones semejantes ecentas de ésteres den un pH del orden de 9 a 11 al ser disueltas a la concentración de blanqueo deseada. La mayoría de las composiciones detergentes comunes contienen material alcalino suficiente para esta fin. Materiales alcalinos apropiados son,
- 25.
- 30.

287714



por ejemplo, el jabón, los carbonatos, fosfatos (incluyendo los ortofosfatos y asimismo los fosfatos condensados solubles en agua, tales como tripolifosfatos y pirofosfatos) y silicatos de metal alcalino.

5. Cuando el invento se aplica al blanqueo o a los líquidos de lavado, es preferible que exista en el líquido de blanqueo o de lavado, antes de la adición del éster, álcali suficiente para dar un pH inicial de 9 a 11.
Las composiciones según este invento pueden contener cualquiera de los coadyuvantes convencionales que aparecen en las composiciones detergentes. Cabe mencionar los integradores suplementarios, los materiales inertes y orgánicos tales como los sulfatos de metal alcalino, los cloruros, la carboximetilcelulosa y los agentes fluorescentes.
10. Las composiciones según este invento no deben contener agua en cantidad tal que permita una reacción química apreciable entre los componentes antes del uso.
Las proporciones de per-sal y de éster que pueden estar presentes en las composiciones según este invento
15. dependen del tiempo y de la temperatura de blanqueo, del grado de blanqueo necesario, de la concentración de la solución de blanqueo y del éster y la per-sal individuales que se usan. En la mayoría de los casos, estas proporciones pueden ser tales que den una concentración de per-sal en la solución
20. equivalente a 0,001 - 0,1% de oxígeno útil.
Teniendo en cuenta estos factores, pueden obtenerse efectos de blanqueo con composiciones según este invento que contengan proporciones ampliamente variables de per-sal respecto a éster. Es conveniente medir la actividad de la per-sal
25. en términos de oxígeno útil. Generalmente se prefieren propor-
- 30.

2877#4



5. ciones de 1/4 a 2, y particularmente de 1/2 a 1 1/2, moléculas de éster por 1 átomo de oxígeno útil. (Al convertir estas proporciones a proporciones en peso, debe tenerse en cuenta el peso molecular del éster y el contenido de oxígeno útil en la per-sal utilizada.) En particular, se prefiere usar cantidades más o menos químicamente equivalentes de éster y per-sal.

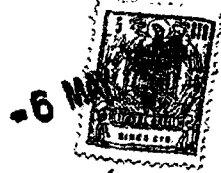
10. Cuando se usan soluciones que se obtienen por adición de peróxido de hidrógeno y de un éster según este invento a un baño alcalino, la proporción de peso preferida es de 2 a 15 partes de éster por 1 parte de peróxido de hidrógeno (al 100%), según el peso molecular del éster empleado.

15. Cuando las composiciones según este invento han de usarse primordialmente como blanqueo, por ejemplo para adición a baños blanqueadores textiles alcalinos o líquidos de lavado textiles alcalinos, dichas composiciones pueden contener cualquier proporción de éster y de per-sal, y estos componentes están presentes de preferencia en la proporción de 1/4 a 2 moléculas de éster por 1 átomo de oxígeno útil, y de preferencia de 1/2 a 1 1/2 moléculas por 1 átomo de oxígeno útil.

20. Cuando en las composiciones de este invento está presente un detergente orgánico, las mejoras en el blanqueo pueden obtenerse a las concentraciones normales de lavado. Así, por ejemplo, empleando una composición detergente de este invento a una concentración de 1% en solución acuosa, pueden obtenerse mejoras si están presentes cantidades tan pequeñas como el 1% de per-sal y 2% de éster, en relación al peso de la composición. En estas composiciones, la cantidad de per-sal tomada debe proporcionar por lo menos 0,1% de oxígeno útil, respecto a la composición, Por lo general,

25.

287714



5. las composiciones detergentes contienen de un 10 a un 50% en peso de detergente orgánico. El contenido mixto de éster y per-sal puede llegar a ser hasta del 70% en peso, con tal de que estos componentes se tomen en proporciones de 1/4 a 2, y de preferencia de 1/2 a 1 1/2, moléculas de éster por 1 átomo de oxígeno útil. Las proporciones eficaces de éster y per-sal en las composiciones detergentes se hallan por lo general dentro de la gama del 2% al 30% de éster y del 1% al 15% de per-sal en relación al peso de la composición.

10. Los mejores resultados en el blanqueo según este invento se obtienen en condiciones de agitación eficaz, tales como las que existen, por ejemplo, en una máquina lavadora.

El ejemplo que sigue ilustra el invento:

E J E M P L O

15. Se prepararon soluciones de blanqueo que contenían:

0,054% de sulfonato sódico de dodecil-benceno

0,018% de mono-etanolamida de coco

0,115% de tripolifosfato sódico

0,045% de sulfato sódico

20. 0,029% de silicato sódico alcalino anhidro

0,004% de carboximetilcelulosa sódica

0,032% de tetrahidrato de perborato sódico

25. y un éster en la concentración indicada en la tabla que figura más adelante. Los ácidos carboxílicos se convirtieron en sus sales sódicas inmediatamente antes del uso.

Se manchó una extensión de tela de algodón inmergiéndola en extracto de té hirviente, durante una hora. Luego

287714



se la enjuagó a fondo, se la secó y se la cortó en trozos cuyas reflectancias % se midieron en un reflectómetro Hunter empleando el filtro azul. La reflectancia % de los trozos en examen se midió de nuevo después del blanqueo. El blanqueo obtenido se expresó por la diferencia en las dos lecturas % sobre cada trozo de prueba.

5. En cada una de las soluciones blanqueadoras recién preparadas se inmergió, a 60°C, durante 10 minutos y con agitación, una pieza de tela manchada. Luego se sacaron las piezas de las soluciones, se enjuagaron tres veces con agua destilada, se plancharon y se midió su reflectancia. Los resultados figuran en la tabla que sigue;

	<u>Ester</u>	Concentración del éster en la solución (%)	Aumento en la reflectancia %	Aumento en la reflectancia % en ausencia de éster (control)
20.	Carbonato sódico de p-sulfofenil-etilo	0,054	19,1	12,6
25.	Carbonato de p-carboxifenil-etilo	0,042	17,9	12,6
	Carbonato de p-carboxifenil-metilo	0,039	15,1	11,3
	Carbonato de p-carboxifenil-fenilo	0,052	19,0	11,9
30.	Carbonato de o-carboxifenil-etilo	0,042	13,6	11,3
	Carbonato de o-carboxifenil-metilo	0,039	13,6	11,3
35.	Pirocarbonato de dietilo	0,032	22,5	15,9
	Carbonato de p-carboxifenil-n.propilo	0,045	20,7	15,9

287714



<u>Ester</u>	Concentración del éster en la solución (%)	Aumento en la reflectancia %	Aumento en la reflectancia % en ausencia de éster (control)
5. Carbonato de p-carboxifenil-n.butilo	0,048	16,3	10,6
Carbonato de bencil-p.carboxifenilo	0,054	16,4	10,6
10. Carbonato sódico de p.sulfofenil-n.pripilo	0,056	21,6	15,9
15. Carbonato sódico de p.sulfofenil-n.butilo	0,060	18,4	10,6
Carbonato sódico de p.sulfofenil-bencilo	0,066	17,5	10,6

20. Los ésteres pueden prepararse haciendo reaccionar un cloroformato de alquilo y un fenol.



N O T A

257714

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente británica nº 17379/62, del 7 de Mayo de 1962:

5. 1. Un procedimiento de blanqueo caracterizado por el hecho de que comprende el uso de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno y un éster de ácido carbónico o de ácido pirocarbónico, con un título, en la prueba que aquí se define, no inferior a 1,0 cc de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1-n.
10. 2. Un procedimiento según se define en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se libera de una per-sal, en la solución, peróxido de hidrógeno.
3. Un procedimiento según se define en la reivindicación 1 o la 2, caracterizado por el hecho de que está presente en la solución un material alcalino.
15. 4. Un procedimiento según se define en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que la proporción de éster a peróxido de hidrógeno es de 1/4 a 2 moléculas de éster por 1 átomo de oxígeno útil.
20. 5. Un procedimiento según se define en la reivindicación 4, caracterizado por el hecho de que la proporción de éster a peróxido de hidrógeno está en la proporción de 2 a 15 partes de éster por una parte de peróxido de hidrógeno



(100% de H₂O₂) en peso.

287714

6. Un procedimiento de blanqueo.

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

5.

Madrid, a 6 de Mayo de 1963

UNILEVER N.V.

p.a.

JAIWE ISEEN MIRALLES
R.P.