

311236

PATENTE DE INVENCION.

Order Letter No.1345.



Memoria Descriptiva
sobre

"Procedimiento de producción de una composición de
base acuosa, estable"

Solicitante: FMC CORPORATION, entidad norteamericana, residente
en 633 Third Avenue, New York 20, New York, EE.UU.
de A.

La presente invención se relaciona con un
procedimiento de producción de soluciones acuosas
estables de ácido peroxibenzoico y ácidos peroxi -
benzoicos sustituidos para uso como agentes blan -
queadores.
5.



En el proceso de lavado de prendas textiles en máquinas lavadoras domésticas, es corriente emplear un agente blanqueador además de un detergente para mantener la blancura original de las prendas después del lavado. Es

5. preferible añadir el blanqueador en forma de solución acuosa diluída para evitar un blanqueamiento localizado y para facilitar la medición y adición de las variadas cantidades de blanqueador requeridas con diferentes prendas y diferentes cargas de lavado.

10. Los agentes blanqueadores actualmente en uso han resultado tener serios inconvenientes. Por ejemplo, el hi poclorito sódico, un blanqueador comúnmente empleado, tiene la desventaja de no ser estable en soluciones acuosas y perder su efectivo poder blanqueador en almacenamiento. Además, causa una degradación perceptible en el tejido durante el blanqueado y es capaz de causar un sobre blanqueamiento localizado por contacto directo del blanqueador con el tejido en ausencia de agua. Otros agentes blanqueadores de cloro activos, tales como los ácidos iso cianúricos clorados, son más estables que el hipoclorito sódico, pero éstos pueden causar también una degradación perceptible del tejido y están sujetos a un sobreblanquea miento localizado.

25. Se han sugerido otros tipos de blanqueadores para vencer el problema de la degradación de los tejidos, por ejemplo el perborato sódico y los persulfatos potásicos (Caroates). En el caso del perborato sódico, se redu ce la degradación de los tejidos, pero la acción blanqueadora es inferior a la de los anteriores blanqueadores de

30. hipoclorito sódico cuando se lleva a cabo bajo condicio -



- nes convencionales de lavado doméstico. Análogamente, los blanqueadores de persulfato potásico proporcionan una perfeccionada acción blanqueadora respecto al persulfato sódico, pero son inferiores al hipoclorito sódico. Además,
5. los persulfatos potásicos no son estables en soluciones acuosas y por consiguiente no pueden suministrarse en forma de soluciones blanqueadoras acuosas diluídas.
- El ácido peroxibenzoico y los ácidos peroxibenzoicos sustituidos proporcionan una base acción blanqueadora y no degradan al tejido blanqueado, pero no se han empleado como agentes blanqueadores en el lavado doméstico debido a la deficiente estabilidad de estas composiciones en solución y su incapacidad de formar soluciones estables y de base acuosa de los mismos.
- 10.
15. En la patente estadounidense número 3.075.921, concedida el 29 de Enero de 1.963 a Peter Brocklehurst y colaboradores, se describe un procedimiento de producción de una composición detergente seca que contiene como agente blanqueador unos ácidos peroxibenzoicos sustituidos seleccionados que son más estables que el ácido peroxibenzoico por sí mismo. Los ácidos peroxibenzoicos substituidos se hallan presentes en forma de sólidos secos disgregados en la composición detergente seca; no se enseña ningún medio de preparación de soluciones blanqueadoras claras de
- 20.
25. base acuosa de estos ácidos peroxílicos para una fácil adición en máquinas lavadoras domésticas. Como resultado, ha existido la necesidad de un efectivo agente blanqueador que pueda suministrarse como solución acuosa estable y que no degrade al tejido durante el blanqueamiento.
30. Es un objeto de la presente invención proporcionar



una solución estable acuosa de un agente blanqueador - que sea efectiva en cuanto a proporcionar un alto grado de brillo sin degradar al tejido durante el blanqueamiento.

5. De acuerdo con la presente invención, el ácido peroxibenzoico y ácidos peroxibenzoicos sustituidos - que no contengan grupos oxidables pueden prepararse en soluciones blanqueadoras estables de base acuosa disolviendo estos ácidos en un disolvente mezclado que incluya agua y alcohol butílico terciario, en el que el alcohol butílico terciario se halle presente en una relación en peso, respecto al agua, de hasta 1:1, pero siempre en cantidades suficientes para disolver y estabilizar el ácido peroxílico y formar una solución homogénea.
- 10.
- 15.

- Constituye un hecho totalmente inesperado el observar que el alcohol butílico terciario puede emplearse para formar soluciones acuosas homogéneas y estables de estos ácidos peroxibenzoicos no oxidables, particularmente teniendo en cuenta que estos ácidos peroxílicos por sí solos son virtualmente insolubles en agua. Además, el único alcohol útil en la presente invención es el alcohol butílico terciario. Otros alcoholes terciarios que son escasamente solubles en agua no han resultado efectivos en la preparación de las presentes soluciones blanqueadoras acuosas homogéneas. El alcohol butílico terciario puede emplearse para formar soluciones de base acuosa de los ácidos peroxibenzoicos que contengan hasta un 12% aproximadamente en peso del ácido peroxílico cuando el alcohol se halla presente en -
- 20.
- 25.
- 30.

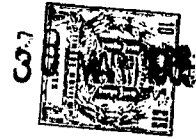


una relación en peso de 1:1 con agua. Pueden emplearse cantidades inferiores del alcohol butílico terciario - para preparar soluciones de ácidos peroxílicos mas diluídas. Una solución diluída del 2% aproximadamente en peso de ácido peroxílico requiere sólo un 10% aproximadamente en peso del alcohol butílico terciario para comunicar estabilidad y homogeneidad a la solución acuosa.

10. El alcohol butílico terciario empleado en la preparación de la solución acuosa blanqueadora deberá estar libre de impurezas que puedan causar una rápida descomposición de los ácidos peroxibenzoicos o que puedan oxidarse mediante esos ácidos, consumiéndolos así despilfarradamente. Las impurezas nocivas más comunes 15. son los metales pesados. Estos inician la descomposición catalítica de los ácidos peroxibenzoicos y por consiguiente son altamente indeseables, incluso en pequeñas cantidades.

20. Pueden emplearse dos métodos para eliminar la descomposición por metales pesados. El primero de ellos consiste en separar los metales pesados por destilación del alcohol butílico terciario en equipo de vidrio o revestido del mismo. Otro consiste en inactivar los metales pesados añadiendo una pequeña cantidad, del orden de 100 ppm. aproximadamente, de un agente quelador metálico. Un compuesto tal como el ácido 25. dipicolínico es un agente quelador ideal y enlaza eficazmente el metal pesado en una estructura orgánica compleja, inutilizándolo así para la iniciación de la 30. descomposición de los ácidos peroxibenzoicos.

3 1 1 2 3 6



- El ácido peroxílico que ha resultado ser -
más adecuado en la presente solución blanqueadora es
el ácido peroxibenzoico debido a su elevada solubili-
dad en el alcohol butílico terciario y porque tiene -
5. proporcionalmente más oxígeno activo por peso molecu-
lar que los ácidos peroxibenzoicos sustituidos. Pueden
prepararse soluciones acuosas que tengan hasta un 12%.
aproximadamente en peso de ácido peroxibenzoico, fá-
cilmente cuando se emplea alcohol butílico terciario.
10. Puede prepararse una solución que contenga aproximada
mente un 12% en peso de ácido peroxibenzoico y un 44%
en peso de alcohol butílico terciario y un 44% de -
agua en peso, aproximadamente. Una preferida mezcla -
blanqueadora contiene el 52% en peso de agua, el 9 %.
15. de ácido peroxibenzoico y el 39% en peso de alcohol -
butílico terciario, aproximadamente.

- Además del ácido peroxibenzoico, pueden em-
plearse ácidos peroxibenzoicos sustituidos que no con-
tengan grupos que pueden oxidarse por los ácidos pero-
xibenzoicos. Estos ácidos peroxibenzoicos sustituidos
20. han de ser además suficientemente solubles en la mez-
cla de alcohol butílico terciario y agua para alcanzar
el deseado contenido en ácido peroxílico. Por ejemplo,
los grupos nitros son no oxidables, pero son inadecua-
dos en la presente aplicación porque el grupo nitro -
25. desciende de tal manera la solubilidad del resultante
ácido peroxibenzoico que no puede emplearse en la pre-
paración de las presentes soluciones blanqueadoras. Han
resultado ser adecuados los ácidos peroxibenzoicos -
30. sustituidos que contienen grupos clorados alifáticos -

- 7 3 1 1 2 3 6



- saturados inferiores, metoxílicos y otros análogos. -
Compuestos tales como el ácido orto-cloro-peroxiben-
zoico, ácido para-cloro-peroxibenzoico, ácido meta-clo-
ro-peroxibenzoico, ácido para-terciario-butil-peroxi-
benzoico y ácido para-metoxiperoxibenzoico, han resul-
tado ser adecuados. Ejemplos de sustitutivos del ácido
peroxibenzoico que son oxidables, y por consiguiente -
inadecuados, incluyen a los grupos alcohólicos prima-
rios y secundarios, hidroxilos, cetónicos y aldehídi-
cos.

- En contraste con los presentes ácidos pero-
xibenzoicos, los ácidos peroxicarboxílicos alifáticos
no han resultado ser adecuados en esta aplicación por-
que se hidrolizan indeseablemente en soluciones acuo-
sas al correspondiente ácido y peróxido de hidrógeno.
El ácido peroxibenzoico y los ácidos peroxibenzoicos -
sustituídos, en contraste, tienen unos niveles insigni-
ficantes de hidrólisis en soluciones acuosas y por con-
siguiente son eficaces para retener su contenido en -
oxígeno activo durante un prolongado período en solu-
ciones acuosas.

- Además de ser excelentes agentes blanquea-
dores, las presentes soluciones de ácidos peroxibenzoí-
cos de base acuosa han resultado tener una elevada ac-
ción germicida. Esto es ventajoso porque el agente -
blanqueador esteriliza eficazmente las prendas mancha-
das con las que forma contacto durante el lavado domé-
stico convencional. Además, si se desea, las presentes
soluciones acuosas pueden emplearse como soluciones -
germicidas y desinfectantes debido a su elevada acción

3 1 1 2 3 6



germicida. La preparación de estos germicidas en una base acuosa facilita su empleo y permite la esterilización de equipo sin que se retengan en el mismo disolventes orgánicos residuales.

5. Los siguientes ejemplos se ofrecen para ilustrar la invención y no deberán considerarse como limitativos de ella.

EJEMPLO 1.

10. Se disolvió ácido peroxibenzoico en alcohol - butílico terciario y se mezcló esta solución con varias proporciones de agua destilada. A estas soluciones se añadieron pequeñas cantidades de ácido dipicolínico para que actuasen de agentes secuestradores para la retirada de impurezas de iones metálicos pesados.
15. Las muestras se almacenaron a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) durante un tiempo de hasta 6 meses y se analizaron periódicamente para determinar su contenido en ácido peroxílico y peróxido de hidrógeno mediante el método descrito en "Analytical -
20. Chemistry", 20, (1948), p. 1061. La concentración de los ingredientes en la solución y los resultados de los análisis se indican en la siguiente Tabla I:

T A B L A I



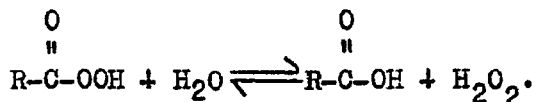
| Mue- tra. nº | Composición de la muestra. | Contenido en perácido y peróxido de hidrógeno | | | |
|--------------------|-------------------------------|---|--------------------------------------|--|--|
| | | Al princi- pio. | Después de 1 mes de almacenada | Después de 3 meses de almacenada | Después de 6 meses de almacenada |
| 1 | Acido peroxibenzoico | 11.40% | 11.27% | 11.16% | 11.04% |
| | Peróxido de hidrógeno | 0.00% | ligerisimo | ligerisimo | ligerisimo |
| | Butanol terciario | 44.3 % | | | |
| | Agua destilada | 44.3 % | | | |
| | Acido dipicolínico | 100 ppm | | | |
| 2 | Acido peroxibenzoico | 7.22% | 7.10% | 7.05% | 6.92% |
| | Peróxido de hidrógeno | 0.00% | 0.03% | 0.03% | 0.02% |
| | Butanol terciario | 32.7 % | | | |
| | Agua destilada | 60.0 % | | | |
| | Acido dipicolínico | 100 ppm | | | |
| 3 | Acido peroxibenzoico | 5.00% | 4.92% | 4.90% | 4.77% |
| | Peróxido de hidrógeno | 0.00% | ligerisimo | ligerisimo | ligerisimo |
| | Butanol terciario | 30.3% | | | |
| | Agua destilada | 64.7% | | | |
| | Acido dipicolínico | 100 ppm | | | |
| 4 | Acido peroxibenzoico | 1.40% | 1.39% | 1.31% | 1.22% |
| | Peróxido de hidrógeno | 0.00% | ligerisimo | ligerisimo | ligerisimo |
| | Butanol terciario | .9.5% | | | |
| | Agua destilada | 89.1% | | | |
| | Acido dipicolínico | 100 ppm | | | |

311236



En este ejemplo, la cantidad de peróxido de hidrógeno en la muestra indica el grado de hidrólisis del ácido peroxibenzoico de acuerdo con la siguiente fórmula

5.



10. Cuanto mayor sea la cantidad de peróxido de hidrógeno en las soluciones, mayor será la hidrólisis y menos efectiva será la actividad blanqueadora y germicida de la solución de ácido peroxibenzoico.

EJEMPLO 2.

15. La solución de ácido peroxibenzoico identificada como la Muestra 1 en el Ejemplo 1, después de su almacenamiento durante 6 meses a temperatura ambiente, y que contenía un 11,04% en peso de ácido peroxibenzoico, fué ensayada en cuanto a actividad germicida contra el

20. *Staphylococcus aureus* por el procedimiento normal para determinación del coeficiente fenólico como se describe en "Official Methods of Analyses of the A.O.A.C.",- publicado por A.O.A.C., (1960), pp. 63-65. El coeficiente fenólico resultó ser de 400, calculado sobre la

25. base del ingrediente activo. Un germicida activo aceptable tendría un coeficiente fenólico de 200 aproximadamente, por lo menos.

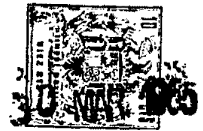
EJEMPLO 3.

30. La solución de ácido peroxibenzoico identificada como Muestra 1. en el Ejemplo 1, después de almacena

311236



- miento durante 6 meses a temperatura ambiente, y que -
contenía un 11,04% en peso de ácido peroxibenzoico, fué
ensayada en cuanto a eficacia blanqueadora. El procedi-
miento empleado fué como sigue: se mancharon con té, ca-
fé y vino 32 trozos o muestras de algodón (tejido Indian
jead de algodón sin apresto y de 25 x 25 milímetros de
tamaño, uniformes en cuanto a textura y cómputo de hi-
los), de la siguiente manera: Se colocaron 5 bolsas de
té en un litro de agua y se hirvieron durante 5 minutos.
5. Seguidamente, se sumergieron los trozos en té y se con-
tinuó la ebullición durante 5 minutos. Se mancharon de
café 32 trozos adicionales de la misma tela hirviendo -
50 g de café en un litro de agua, sumergiendo los tro-
zos en la solución de café e hirviendo durante 5 minu-
tos adicionales. Las manchas de vino se formaron empa-
pando trozos de la misma tela en vino tinto a temperatu-
ra ambiente. Las muestras manchadas fueron luego expri-
midas para separar el exceso de fluído, secadas, enjua-
gadas en agua fría y secadas de nuevo. Tres de las mues-
tras de algodón manchadas se añadieron luego a cada uno
de una serie de recipientes Terg-O-Tometer de acero ino-
xidable (producidos por la U.S. Testing Company) que -
contenían 1.000 ml de una solución detergente standard
al 0,2 % a una temperatura de 49°C. Luego se añadieron
cantidades medidas de la solución blanqueadora a cada -
recipiente en proporción suficiente para corresponder a
un contenido en oxígeno activo de 20, 40, 60 y 80 ppm,
respectivamente. Se ajustó el pH de las soluciones en
9,5 empleando ceniza de sosa. Luego se añadieron piezas
cortadas de tejido de terciopelo blanco para establecer
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



una relación típica entre agua de lavado doméstico y tela de 20:1. Seguidamente se puso en funcionamiento el Terg-O-Tometer a 72 ciclos por minuto durante 15 minutos a una temperatura de 49°C. Al final del ciclo

5. de lavado, las muestras fueron retiradas, enjuagadas bajo agua del grifo fría y secadas en una secadora de madejas Proctor-Schwartz. Los ensayos se realizaron - por triplicado e incluyeron blancos detergentes. Luego se tomaron lecturas de reflectancia de las mues -

10. tras antes y después del ciclo de lavado con un Reflec-
tómetro y se promediaron las lecturas. Se obtuvo el porcentaje de eliminación de manchas de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$\text{Porcentaje total eliminación manchas} = \frac{\text{Reflectancia despues blanquea.} - \text{Reflectancia antes manchado}}{\text{Reflectancia antes blanqueam} - \text{Reflectancia con manchas}} \times 100$$

Los resultados se indican en la siguiente -
Tabla II:

TABLA II

3 1 1 2 3 6



| Muestra ensayada (Muestra 1 Tabla I) | Contenido | Contenido oxígeno ac tivo, ppm. | % eliminación manchas | | |
|---|------------|---------------------------------------|-----------------------|------|------|
| | | | Té | Café | Vino |
| Acido peroxibenzoico | 11.04% | 20 | 74.2 | 92.7 | 92.6 |
| Peróxido de hidrógeno | ligerísimo | 40 | 79.3 | 97.0 | 96.2 |
| Butanol terciario | 44.3% | 60 | 80.0 | 96.4 | 96.8 |
| Agua | 44.3% | 80 | 82.2 | 95.7 | 94.5 |
| Acido dipicolínico | 100 ppm. | | | | |
| Blanco detergente | -- | -- | 26.9 | 45.0 | 61.0 |

EJEMPLO 4.

Se disolvió ácido meta-cloro-peroxibenzoico en alcohol butílico terciario y se mezcló esta solución con varias proporciones de agua destilada. A estas soluciones se añadieron pequeñas cantidades de ácido dipicolínico para que actuasen de agentes acomplejadores para la separación de impurezas de iones metálicos pesados. Se almacenaron las muestras a temperaturas ambiente (aproximadamente 25°C). durante -

5. un período de hasta 6 meses y se analizaron periódicamente para determinar su contenido en ácido peroxílico y peróxido de hidrógeno por el método descrito en "Analytical Chemistry", 20, (1948), p. 1061. La concentración de los ingredientes en la solución y

10. los resultados de los análisis se indican en la siguiente Tabla III:

15.

3 1 1 2 3 6



TABLA III

Contenido en perácido y peróxido de hidrógeno

| Mue- tra. nº | Composición de la mues- tra. | Al princi- pio. | Después de | | |
|--------------------|--------------------------------------|--------------------|------------------------|--------------------------|--|
| | | | 1 mes de almacenada | 3 meses de almacenada | Después de 6 me- ses de - almacen. |
| 1 | Acido meta-cloro-peroxi- benzoico | 10.89% | 10.89% | 10.77% | 9.80% |
| | Peróxido de hidrógeno | 0.00% | pequeñisi mo. | pequeñisi mo. | pequeñi- simo. |
| | Butanol terciario | 44.5% | | | |
| | Agua destilada | 44.5% | | | |
| | Acido dipicolínico | 100 ppm. | | | |
| 2 | Acido meta-cloro-peroxi- benzoico | 10.84% | 10.60% | 10.16% | 9.95% |
| | Peróxido de hidrógeno | 0.00% | pequeñi. | pequeñi. | pequeñi. |
| | Butanol terciario | 44.5% | | | |
| | Agua destilada | 44.5% | | | |
| | Acido dipicolínico | 100 ppm. | | | |

En este ejemplo, la cantidad de peróxido de hidrógeno en la muestra indica el grado de hidrólisis del ácido meta-cloro-peroxibenzoico. Cuanto mayor sea la cantidad de peróxido de hidrógeno en las soluciones, mayor será la hidrólisis y menor la eficacia blanqueadora y germicida de la solución del ácido meta-cloro-peroxibenzoico.

3 1 1 2 3 6



EJEMPLO 5.

5. Las soluciones identificadas como Muestras 1 y 2 empleadas en el Ejemplo 4, después de un almacenamiento durante 6 meses y con unos contenidos en ácido meta-cloro-peroxibenzoico del 9,80% y 9,95%, respectivamente, fueron ensayadas, cada una de ellas, en cuanto a actividad germicida del mismo modo que se describe en el Ejemplo 2. Los coeficientes fenólicos de estas muestras se indican en la Tabla IV y se calcularon sobre la base del ingrediente activo.

TABLA IV

| <u>Muestra ensayada</u> | <u>Microorganismos</u> | <u>Coefficiente fenólico</u> |
|-------------------------|------------------------|------------------------------|
| 1 | Staphylococcus aureus | 383 |
| 2 | Staphylococcus aureus | 400 |

15.

EJEMPLO 6.

20. La solución identificada como muestra 1 en el Ejemplo 4, después de su almacenamiento durante 6 meses a temperatura ambiente y con un contenido en ácido meta-cloro-peroxibenzoico del 9,80 %, se ensayó para determinar su actividad blanqueadora como se expone en el Ejemplo 3. Los resultados de estos ensayos sobre blanqueamiento se indican en la siguiente Tabla V:

25.

31123630



TABLA V

| Muestra ensayada (Muestra I Tabla III) | Contenido | Contenido oxígeno ac tivo. ppm. | <u>% eliminación manchas</u> | | |
|---|-----------|------------------------------------|------------------------------|-------------|-------------|
| | | | <u>Té</u> | <u>Café</u> | <u>Vino</u> |
| Acido meta-cloro-pero xibenzico | 9.80% | 20 | 61.5 | 89.3 | 85.4 |
| Peróxido de hidrógeno | 0.00% | 40 | 70.5 | 93.3 | 92.0 |
| Butanol terciario | 44.5% | 60 | 73.6 | 95.3 | 95.3 |
| Agua destilada | 44.5% | 80 | 75.8 | 96.2 | 94.5 |
| Acido dipicolínico | 100 ppm. | | | | |
| Blanco detergente | | -- | 26.9 | 45.0 | 61.0 |

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en EE.UU. de A. con fecha 6 de Abril de 1.964 bajo el número 357.765 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 producción de una composición de base acuosa, estable"
- 5.
 - 10.
 - 15.



caracterizándose por lo siguiente:

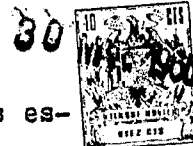
5. 1ª.- "Procedimiento de producción de una composición de base acuosa, estable" caracterizado porque la composición consiste esencialmente en un ácido peroxibenzoico, cuyo ácido está exento de grupos que puedan ser oxidados por ácidos peroxibenzoicos, disuelto en un disolvente mezclado consistente esencialmente en agua y alcohol butílico terciario, en la que éste último está presente, en relaciones en peso respecto al agua de hasta 1:1 y en cantidades suficientes para formar una solución homogénea.

15. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado, porque el ácido peroxibenzoico está presente en cantidades del 2 al 12 %. - aproximadamente por peso de la solución.

20. 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizado, porque el ácido peroxibenzoico es insustituído.

20. 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizado, porque el ácido peroxibenzoico es ácido meta-cloro-peroxibenzoico.

25. 5ª.- "Procedimiento de producción de una composición de base acuosa, estable"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.



Esta memoria consta de dieciocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 30 MAR. 1935
EMC CORPORATION,

J. GOMEZ ACEBO Y MODER
E. P.