



No. 325.722

325722

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: UNILEVER N.V.

RESIDENCIA: Museumpark 1, ROTTERDAM, HOLANDA.-

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA ESTABILIZAR DURANTE EL ALMACENAMIENTO, UN AGENTE ABRI-LLANTADOR".

Prioridad: Patente británica n.º 16701/65 del 21-4-65.

IG.

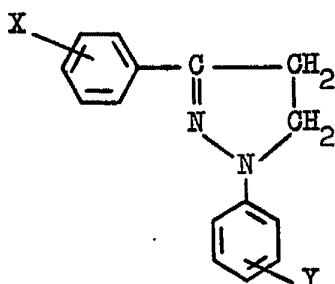
-1-

325722 27 EN



1 Este invento se refiere a composiciones que contie
nen un detergente sintético y/o un jabón, un per-compuesto
generador de oxígeno y un agente abrillantador fluorescen-
te que es derivado de la 1,3-difenil- Δ^2 -pirazolina. Se -
5 refiere principalmente a composiciones en forma de partícu
las.

Aunque los sustituyentes de los grupos fenilo de -
la difenilpirazolina no tienen importancia para el mecanis
mo de la invención, los abrillantadores fluorescentes de -
10 particular interés tienen la siguiente fórmula:



donde X e Y son H, alquilo inferior, arilo, $-\text{CF}_3$, $-\text{F}$, $-\text{Cl}$,
 $-\text{Br}$, $-\text{CN}$, $-\text{SO}_2\text{NH}_2$, $-\text{CO}_2\text{R}$, $-\text{SO}_2\text{R}$, $-\text{NHCOR}$, $-\text{CO}_2\text{NR}_1\text{R}_2$ o $-\text{SO}_2$
20 NR_1R_2 donde R es H, alquilo inferior o arilo; y R_1 y R_2 son
hidrógeno, alquilo inferior o arilo.

Hasta ahora, estas composiciones detergentes han -
sido inestables tanto en almacenamiento como en uso. Pre--
sentan una pérdida en contenido de sustancias abrillantado
ras fluorescentes durante su almacenamiento y en uso con -
25 la consiguiente disminución del efecto blanqueante sobre -
el tejido. Se ha observado que esta pérdida es debida a la
oxidación del abrillantador fluorescente por el per-compues
to para dar el pirazol correspondiente que después continúa
oxidándose.

30 Este invento proporciona una composición de deter-



1 gente sintético y/o jabón en la cual la pérdida de abri-
llantador fluorescente está reducida.

5 Por consiguiente, el presente invento proporciona
una composición constituida por un detergente sintético y/
o un jabón, un agente abrillantador que es un derivado de
la 1,3-difenil- Δ^2 -pirazolina, un per-compuesto generador
de oxígeno y ácido dietilentriaminopenta-acético, como adi-
tivo para reducir la pérdida de pirazolina.

10 Entre los abrillantadores fluorescentes del tipo -
de pirazolina particularmente adecuados se encuentran: 1-
(p-sulfonamidofenil)-3-(p-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina (a
la que nos referiremos de aquí en adelante como compuesto
A), 1-(p-carboximetilfenil)-3-(p-clorofenil)- Δ^2 -pirazoli-
na (de aquí en adelante compuesto B) y 1-(m-clorofenil)-3-
15 (p-acetilaminofenil)- Δ^2 -pirazolina (de aquí en adelante
compuesto C). Tales abrillantadores fluorescentes pueden -
encontrarse en las composiciones detergentes en concentra-
ciones comprendidas entre el 0,01% y el 0,5%.

20 Los per-compuestos adecuados son los perboratos de
metales alcalinos y los percarbonatos de metales alcalinos
por ejemplo perborato sódico y percarbonato sódico. El pe-
róxido de hidrógeno puede emplearse en las composiciones -
líquidas.

25 Estos compuestos pueden encontrarse en las composi-
ciones detergentes en concentraciones comprendidas entre -
el 1 y el 50%, preferiblemente entre el 10 y el 20%, en pe-
so de la composición total.

30 La concentración de ácido dietilentriaminopenta-
acético (DETPA) utilizada en las composiciones depende -
del grado de estabilización requerido por la composición,

325722



1 de la cantidad y estabilidad del per-compuesto presente y
de las condiciones de almacenamiento que se espera encon--
trar.

5 Las composiciones pierden su poder abrillantador -
fluorescente más rápidamente cuando se conservan en condi-
ciones climatológicas de temperatura y humedad elevadas y
por consiguiente los productos que hayan de ser almacena--
dos en tales condiciones pueden requerir una mayor propor-
ción de DETPA que los que han de ser almacenados en condi-
10 ciones más suaves. Las proporciones útiles de DETPA varían
entre el 0,01% y el 2% de la composición final. Generalmen-
te las proporciones útiles se encuentran entre el 0,1 y el
1% en peso de la composición.

15 DETPA tiene la ventaja de ser compatible con las -
composiciones detergentes y no influye sobre las propieda-
des físicas o el comportamiento durante el lavado de la -
composición detergente que lo contiene.

20 El detergente sintético, caso de utilizarse, pre--
ferentemente es un compuesto aniónico, por ejemplo un al--
quilarilsulfonato, especialmente dodecibencenosulfonato só-
dico, un sulfato de alquilo o un alquilgliceriléter-sulfo-
nato. Este se encuentra presente en cantidades que varían
del 5 al 50% en peso de la composición. Cuanto mayor sea -
la proporción de detergente sintético, menor es la canti--
25 dad de aditivo necesario para la adecuada estabilización -
en almacenamiento.

30 Puede utilizarse un detergente no iónico, por ejem-
plo un condensado de óxido de alquileo con un alcohol o -
fenol, tal como los condensados de alcohol de sebo/9-óxido
de etileno o nonilfenol/9-óxido de etileno.

325722²⁷ CNE



1 En las composiciones en las que la sustancia acti-
va es un jabón, son jabones adecuados las sales sódicas, -
potásicas o amónicas de los ácidos grasos del sebo o de los
5 ácidos grasos de coco con las mezclas habituales en la pro-
ducción de los productos a base de jabón en forma de partí-
culas.

 Estos jabones se encuentran presentes en proporció-
nes comprendidas entre el 5 y el 75% de la composición to-
tal.

10 La invención también se refiere a composiciones -
que contienen a la vez detergente sintético y jabón.

 También pueden encontrarse presentes los ingredien-
tes habituales de las composiciones detergentes, tales co-
mo rellenos, perfumes, etc. Pueden añadirse otros componen-
15 tes abrillantadores fluorescentes, por ejemplo los abrillan-
tadores fluorescentes del algodón del tipo de triaziniles-
tilbeno.

 A continuación se demuestra el efecto del DETPA en
la reducción de la pérdida de abrillantador fluorescente -
20 en una composición detergente perboratada típica.

Ejemplo 1

 Se preparan productos detergentes a partir de una
pasta formada por 200 g de detergente activo (dodecilsulfato
nosulfonato sódico), 350 g de tripolifosfato sódico, 270 g
25 de sal de relleno y 400 g de agua. Sobre esta pasta se añ-
de el abrillantador fluorescente y el DETPA en las propor-
ciones indicadas en la Tabla siguiente. La pasta resultan-
te se seca en un tambor y una porción de cada uno de los -
30 polvos, exceptuando la porción de control, se mezcla en se-
co con perborato sódico al 10%. Los polvos se guardan en -

325722



1 cajas de cartón laminado en un lugar mantenido a 20°C de -
 temperatura y el 90% de humedad relativa. Periódicamente -
 se toma una muestra de los polvos y se determina el conte-
 5 nido en abrillantador fluorescente lavando una pieza de te-
 jido de nylon no fluorescente en una solución acuosa del -
 polvo durante 5 minutos a 60°C. A partir de las medidas de
 fluorescencia de los tejidos es posible calcular la canti-
 dad de abrillantador fluorescente que permanece en el pol-
 vo almacenado. Los resultados obtenidos para estos polvos
 10 se dan a continuación comparándolos con los de un polvo -
 exento de DETPA.

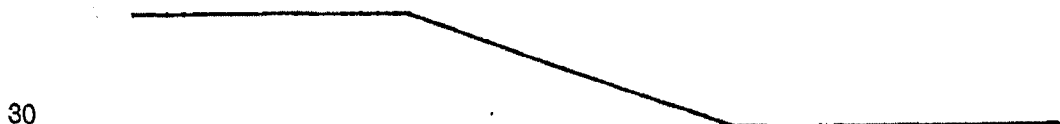
TABLA I

% de A residual después de almacena-
miento

<u>% en peso de compo- sición total</u>	<u>% de A residual después de almacena- miento</u>			
	<u>0 días</u>	<u>14 días</u>	<u>28 días</u>	<u>70 días</u>
0,08% de A (control)	100	96	95	90
0,08% de A	100	68	26	1
10,0% de perborato sódico				
0,08% de A	100	100	93	90
10,0% de perborato sódico				
1,0% de DETPA				

Ejemplo 2

25 Se obtuvieron resultados semejantes con los polvos
 obtenidos a partir de la pasta anterior, secados por atomi-
 zación y almacenados a 20°C y 90% de humedad relativa, co-
 mo se indica a continuación.





325722

1

TABLA II

% de B residual después de almacenamiento

<u>% en peso de composición total</u>		<u>% de B residual después de almacenamiento</u>		
		<u>0 días</u>	<u>8 días</u>	<u>14 días</u>
5	0,025% de B	100	-	95
	0,025% de B	100	50	12
	10,0% de perborato sódico			
	0,025% de B	100	89	74
10	10,0% de perborato sódico			
	0,10% de DETPA			

Ejemplo 3

En condiciones de almacenamiento de menor humedad, por ejemplo a 23°C y 70% de humedad relativa, la velocidad de descomposición del producto no estabilizado es menor pero se observa un efecto estabilizante similar, como indica la siguiente tabla.

15

TABLA III

% de B residual después de almacenamiento

<u>% en peso de composición total</u>		<u>% de B residual después de almacenamiento</u>			
		<u>0 días</u>	<u>28 días</u>	<u>70 días</u>	<u>160 días</u>
20	0,025% de B	100	98	98	89
	0,025% de B	100	68	30	9
	10,0% de perborato sódico				
25	0,025% de B	100	95	86	75
	10,0% de perborato sódico				
	0,10% de DETPA				

25

Más ejemplos de estabilizaciones de los abrillantadores fluorescentes en productos secados por atomización

30

325722 27



1 basados en la pasta de la composición mencionada anterior-
mente.

Ejemplo 4

TABLA IV

5 Condiciones de almacenamiento: 23°C, 70% de humedad relati-
va.

		<u>% de B residual después de almacenamiento</u>		
		<u>0 días</u>	<u>70 días</u>	<u>160 días</u>
10	0,065% de B	100	100	95
	0,065% de B	100	60	34
	10% de perborato sódico			
	0,065% de B	100	92	84
	10% de perborato sódico			
15	0,1% de DETPA			

Ejemplo 5

TABLA V

20 Condiciones de almacenamiento: 23°C, 70% de humedad relati-
va.

		<u>% de C residual después de almacenamiento</u>		
		<u>0 días</u>	<u>28 días</u>	<u>70 días</u>
	0,025% de C	100	100	97
	0,025% de C	100	35	10
25	35% de perborato sódico			
	0,025% de C	100	92	85
	35% de perborato sódico			
	1,5% de DETPA			

325722

27



1

Ejemplo 6

TABLA VI

Condiciones de almacenamiento: 23°C, 70% de humedad relativa.

5

% de B residual después de almacenamiento

	<u>0 días</u>	<u>28 días</u>	<u>70 días</u>
0,065% de B	100	98	98
0,065% de B	100	72	60
5,0% de perborato sódico			
0,065% de B	100	95	92
5,0% de perborato sódico			
0,1% de DETPA			

10

Ejemplo 7

15

TABLA VII

Condiciones de almacenamiento: 23°C, 70% de humedad relativa.

% de B residual después de almacenamiento

	<u>0 días</u>	<u>28 días</u>	<u>70 días</u>
0,065% de B	100	100	95
0,065% de B	100	45	30
15% de percarbonato sódico			
0,065% de B	100	80	76
15% de percarbonato sódico			
0,5% de DETPA			

25

30



325722



1

Ejemplo 8

TABLA VIII

Condiciones de almacenamiento: 23°C, 70% de humedad relativa.

5

% de B residual después de almacenamiento

0 días 14 días 25 días 67 días 82 días

0,08% de B	100	100	95	-	95
0,08% de B	100	81	68	20	17
10% de perborato sódico					
0,08% de B	100	90	90	89	89
10% de perborato sódico					
0,5% de DETPA					

10

15

Otras composiciones detergentes a las que puede adicionarse DETPA de acuerdo con esta invención son las representadas por los siguientes ejemplos.

Ejemplo 9

20

Dodecilmencenosulfonato sódico	25
Jabón anhidro	4
Tripolifosfato sódico	25
Sulfato sódico	10
Silicato sódico	8
Perborato sódico	15
Abrillantador fluorescente B	0,08
DETPA	0,2
Agua, perfume, abrillantador fluorescente propio del algodón	Cantidad suficiente

25

Ejemplo 10

30

Jabón anhidro	50
Carbonato sódico	8

325722



1	Silicato sódico	8
	Perborato sódico	10
	Abrillantador fluorescente A	0,03
	DETPA	0,1
5	Agua, perfume, abrillantador fluorescente propio del algodón	Cantidad suficiente

Ejemplo 11

	Alcohol de sebo 25E0	12
	Jabón anhidro	3
10	Tripolifosfato sódico	35
	Silicato sódico	8
	Perborato sódico	15
	Sulfato sódico	10
15	Abrillantador fluorescente C	0,05
	DETPA	0,5

Ejemplo 12

La sorprendente eficacia del DETPA como estabilizante queda demostrada por los resultados de la Tabla IX en la cual se compara su efecto estabilizante con los efectos del EDTA y el Trilon A (ácido nitrilotriacético), utilizando la pasta secada por atomización del Ejemplo 2.

TABLA IX

Condiciones de almacenamiento: 23°C, 70% de humedad relativa.

		<u>% de A residual después de almacenamiento</u>		
		<u>0 días</u>	<u>70 días</u>	<u>100 días</u>
	0,025% de A	100	98	98
30	0,025% de A	} 100	} 20	} 12
	10% de perborato sódico			

325722



27 -

	<u>0 días</u>	<u>70 días</u>	<u>100 días</u>			
1						
0,025% de A	}	}	}			
10% de perborato sódico				100	91	87
5 0,5% de DETPA						
<u>% de A residual después de almacenamiento</u>						
	<u>0 días</u>	<u>70 días</u>	<u>100 días</u>			
10						
0,025% de A	}	}	}			
10% de perborato sódico				100	80	70
0,5% de EDTA						
0,025% de A	}	}	}			
10% de perborato sódico				100	32	17
0,5% de Trilón A						

15

Ejemplo 13

Una composición líquida típica es la siguiente:

	Dodecibencenosulfonato sódico	10,0%
	Pirofosfato potásico	20,0%
	Xilensulfonato sódico	4,0%
20	Abrillantador fluorescente A	0,03%
	DETPA	0,20%
	Peróxido de hidrógeno	4,0%

25 En los anteriores Ejemplos el perborato o percarbonato sódico puede ser sustituido por perborato o percarbonato potásico respectivamente.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita, recaerá sobre las siguientes:

- REIVINDICACIONES -

30 1. Un procedimiento para estabilizar durante el almacenamiento un agente abrillantador que es un derivado -



1 de 1,3-difenil- Δ^2 -pirazolina cuando se encuentra presente
en una composición detergente que contiene un per-compues-
to generador de oxígeno, que consiste en la inclusión en -
la composición detergente de ácido dietilentriaminopenta-
5 acético.

2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación
1, caracterizado porque el ácido dietilentriaminopenta-acé-
tico se encuentra presente en proporciones comprendidas en
entre el 0,01% el 3%, preferiblemente entre el 0,1% y el 1%
10 en peso de la composición.

3. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las
reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el agente -
abrillantador que se estabiliza es 1-(p-sulfonamidofenil)-
3-(p-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina.

15 4. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las
reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el agente -
abrillantador que se estabiliza es 1-(p-carboximetilfenil)
-3-(p-clorofenil)- Δ^2 -pirazolina.

20 5. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las
reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el agente -
abrillantador que se estabiliza es 1-(m-clorofenil)-3-(p-
acetilaminofenil)- Δ^2 -pirazolina.

25 6. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicacio-
nes precedentes, caracterizado porque el per-compuesto ge-
nerador de oxígeno es un perborato o percarbonato de metal
alcalino, preferiblemente perborato sódico o percarbonato -
sódico.

30 7. Se reivindica por último como objeto sobre el que
ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN
PROCEDIMIENTO PARA ESTABILIZAR DURANTE EL ALMACENAMIENTO,

325722 - 14 -



1 UN AGENTE ABRILLANTADOR".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la -
presente Memoria descriptiva que consta de catorce páginas
mecanografiadas.

5

Madrid, 20 de Abril 1.966

BERNARDO UNGRIA

P.P.



10

15

20

25

30