

327724

-8.13



MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un

PATENTE DE INTRODUCCION

SOLICITANTE: UNILEVER N.V.

RESIDENCIA: Museumpark 1, Rotterdam, HOLANDA.

ENUNCIADO: "PROCEDIMIENTO PARA EL BLANQUEADO DE
MATERIALES TEXTILES".

Prioridad: Patente n.º del



1

Esta invención se relaciona con procedimientos de blanqueado y con composiciones que son adecuadas para eliminar manchas de materiales textiles.

5

10

15

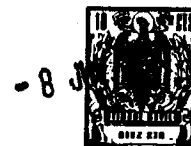
Las persales inorgánicas tales como perborato sódico y percarbonato sódico se emplean profusamente en composiciones detergentes para proporcionarles unas propiedades blanqueadoras. Estas persales proporcionan un blanqueado satisfactorio cuando la composición detergente se emplea en ebullición, pero a temperaturas inferiores su acción es bastante lenta. Esto representa una considerable desventaja en vista del profuso empleo de máquinas lavadoras que trabajan a temperaturas de 50 a 60°C aproximadamente, pues el lavado con composiciones detergentes que contienen persales a estas temperaturas no produce una acción blanqueadora muy eficaz en el período normal de lavado. La presente invención se relaciona con procedimientos y composiciones blanqueadores en los que se activan las persales de manera que puedan obtenerse unos blanqueamientos más efectivos a estas temperaturas relativamente bajas.

20

25

30

Se ha descubierto que ciertas organoamidas acílicas ejercen un efecto activador sobre la actividad blanqueadora de las persales inorgánicas a estas temperaturas. Se supone que el peróxido de hidrógeno liberado cuando se disuelve la persal en agua reacciona con la amida para dar un agente blanqueador más vigoroso que el peróxido de hidrógeno, favoreciendo así el blanqueamiento a bajas temperaturas. La capacidad de cualquier amida particular en cuanto a conseguir este efecto depende, en parte por lo menos, de las propiedades electrónicas de su molécula, pero no ha sido posible definir las amidas que son adecuadas ex



1 clusivamente en términos de estructura química y la varia-
ción de sustitutivos en la molécula puede afectar profunda-
mente al comportamiento de la amida en el procedimiento de
blanqueado.

5 Se ha observado que las amidas que poseen las nece-
sarias propiedades se caracterizan simple y convenientemen-
te por un ensayo en el que se calientan conjuntamente una
persal y la amida en agua y el agente blanqueador vigoroso
así producido se evalúa por su capacidad de liberación de
10 yodo de una solución de yoduro potásico a 0°C. Seguidamen-
te se describe este ensayo.

- Ensayo -

Se prepara una solución de ensayo disolviendo los
siguientes materiales en 1.000 ml de agua destilada : 2,5
15 g de pirofosfato sódico, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 0,615 g de perborato
sódico, $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (conteniendo un 10,4% de oxígeno
disponible) y 0,5 g de dodecibenceno-sulfonato sódico
(siendo el grupo dodecilo el derivado de tetrapropileno).
A esta solución, a 60°C, se añade una cantidad de amida -
20 tal que por cada átomo de oxígeno disponible presente, se
introduzca una molécula de amida. Se añade de manera direc-
ta a la solución de ensayo una amida soluble en agua o una
que sea líquida a 60°C o se disperse fácilmente en la solu-
ción, pero se disuelven primeramente otras amidas en 10 ml
25 de alcohol etílico y luego se añaden a la solución de ensa-
yo preparada con el uso de 990 ml de agua destilada.

La mezcla obtenida por adición de la amida es vigo-
rosamente agitada y mantenida a 60°C. Al cabo de 5 minutos
de la adición, se retira una porción de 100 ml de la solu-
ción y se vierte con pipeta inmediatamente sobre una mez-
30



1 cla de 250 g de hielo granulado y 15 ml de ácido acético -
glacial. Luego se añade yoduro potásico (0,4 g) y el yodo
liberado es inmediatamente titulado con solución 0,1 N de
5 tiosulfato sódico con almidón como indicador, hasta la pri
mera desaparición del color azul.

Una amida adecuada como activador para el peróxido
de hidrógeno (o persal) en el blanqueamiento a baja tempe-
ratura, será una que en este ensayo dé una titulación de
1,5 ml por lo menos.

10 En consecuencia, una organoamida acílica "reactiva"
tal como se emplea en esta descripción, significa una orga
noamida acílica que tiene una titulación de 1,5 ml por lo
menos de tiosulfato sódico 0,1 N en este ensayo.

15 Los procedimientos de la invención son unos en los
que se blanquean los materiales usando una solución acuosa
de peróxido de hidrógeno y una organoamida acílica reacti-
va. Las composiciones de la invención, que son adecuadas -
para su empleo en estos procedimientos, comprenden una per
sal inorgánica y una organoamida acílica reactiva.

20 Por "organoamida acílica" se entiende un compuesto
de fórmula $RCO-NR_1R_2$, en la que RCO es un grupo acilo, R_1 es
un grupo orgánico ligado al átomo de nitrógeno por un enla
ce carbono-nitrógeno y R_2 es cualquier radical adecuado. -
 R_2 es preferiblemente un grupo orgánico ligado al átomo de
25 nitrógeno por un enlace carbono-nitrógeno o un enlace car-
bono-azufre-nitrógeno. R_1 puede ser, por ejemplo, un grupo
alquilo, arilo, acilo alifático o acilo aromático y R_2 un
grupo acilo alifático, acilo aromático, carbamilo alifáti-
co o arilsulfo. Uno o más de estos grupos R, R_1 y R_2 pue-
30 den ligarse entre sí, formando de este modo un radical di-



1 valente, que con el nitrógeno constituye un grupo hetero-
cíclico. Preferiblemente, el grupo RCO es alifático, espe-
cialmente uno que contenga de 2 a 4 átomos de carbono, por
ejemplo el grupo acetilo. Preferiblemente también, el gru-
5 po RCO estará ligado al nitrógeno solamente en una posi- -
ción, es decir será un radical monovalente.

Entre las amidas en que un grupo acilo y otro gru-
po que contenga carbonilo adyacente al nitrógeno, o dos -
grupos acilos, están ligados al mismo átomo de nitrógeno,
10 se encuentran compuestos particularmente útiles, mencionán-
dose seguidamente una serie de tales compuestos, habiendo
entre ellos varios casos en los que los grupos son ambos -
acetilos. La amida es en realidad preferiblemente una orga-
noamida acetílica, especialmente una en la que el nitróge-
15 no del grupo amida es sustituido por un segundo radical -
acetilo. Otros compuestos que pueden emplearse son las orga-
noamidas propionílicas, butirílicas y benzoílicas. Entre -
las arilamidas, especialmente las anilidas, se encuentran
muchos compuestos útiles, por ejemplo una N:N-diacilanili-
20 na. Las N:N-diacetilanilinas son particularmente adecuadas.

Ejemplos de tipos de compuesto en los que los gru-
pos ligados al nitrógeno están enlazados conjuntamente, -
son las lactamas N-acílicas y los antranilos N-acílicos en
los que dos grupos acilos están ligados al nitrógeno, sien-
25 do uno de ellos un grupo que está también ligado al nitró-
geno en una segunda posición; este segundo enlace puede -
efectuarse a través de un heteroátomo, como en una sacari-
na N-acílica; puede haber tres grupos acilos ligados al ni-
trógeno, dos de los cuales están constituidos por un único
30 radical divalente, como en las imidas N-acílicas de ácidos



1 dicarboxílicos.

Seguidamente se ofrece una lista de algunas organo amidas acílicas reactivas, junto con la titulación que cada una de ellas da en el anteriormente descrito ensayo:

5

	<u>Titulación</u>
N:N-diacetil-anilina	6,05
N:N-diacetil-p-toluidina	6,65
N:N-diacetil-p-cloroanilina	5,85
N:N-dibutiril-anilina	5,2
10 Dibenzanilida	3,1
Caprolactama N-acetífica	4,5
N:N'-diacetilbarbitona	2,8
Ftalimida N-acetífica	4,35
Sacarina N-acetífica	5,6

15 Otras adecuadas amidas son el antranilo N-acetílico y la N:N-diacetil-5:5-dimetilhidantoína. Las amidas en cuestión son normalmente sólidos y se mezclan en la práctica con la persal en forma finamente dividida, a fin de asegurar que cuando se emplee la composición blanqueadora así
20 obtenida, se disperse fácilmente en el baño blanqueador. Como las amidas en general muestran tendencia a descomponerse por las persales, las composiciones deberán prepararse en la práctica inmediatamente antes de su empleo.

25 En los procedimientos de la invención, el peróxido de hidrógeno puede añadirse como tal directamente al baño blanqueador que ha de usarse, pero preferiblemente se liberará de una persal inorgánica. Las persales inorgánicas usadas en tales procedimientos o en las composiciones de la invención son las que dan lugar al peróxido de hidrógeno
30 no cuando se disuelven en agua, siendo unos compuestos ade



- 8

1 cuados los perboratos, percarbonatos, perpirofosfatos y per
silicatos metálicos alcalinos. Tales sales se supone que -
contienen peróxido de hidrógeno de cristalización, no pu-
diéndose considerar por consiguiente como verdaderas persa
5 les.

Preferiblemente, las composiciones blanqueadoras -
de la invención contienen de 1/4 a 4 y especialmente de 1/2
a 1-1/2 moléculas de amida reactiva por cada átomo de oxí-
geno disponible en la persal empleada, y en los procedi- -
10 mientos blanqueadores se emplea esta relación entre amida
y oxígeno disponible.

En la práctica, los procedimientos de la invención
se llevan a cabo bajo condiciones alcalinas, especialmente
a un pH de 8 a 11, a fin de permitir que el peróxido de hi
15 drógeno (o persal) forme al agente eficaz en el blanquea-
miento a bajas temperaturas. Una vez que se ha formado -
aquél, el baño puede convertirse si se desea en condicio-
nes ácidas. En consecuencia, es también preferible que las
composiciones blanqueadoras de la invención contengan una
20 sustancia alcalina en cantidad suficiente para proporcionar
esas condiciones de pH cuando se emplea la composición. -
Adecuados materiales alcalinos son los carbonatos, fosfatos
y silicatos metálicos alcalinos; los fosfatos pueden ser or
tofosfatos o fosfatos condensados solubles en agua, por -
25 ejemplo tripolifosfatos y pirofosfatos.

Pueden incluirse otros materiales en los procedi-
mientos y composiciones de blanqueado, siendo particular-
mente adecuado incorporar un detergente, de manera que el
procedimiento de blanqueado tenga lugar simultáneamente -
30 con un procedimiento de lavado. Los detergentes orgánicos



1 que pueden incorporarse en el baño o composición de blan-
queamiento, son jabones o detergentes sin jabón, por ejem-
plo un sulfonato alquilarilo o un sulfato alquílico. Las -
composiciones blanqueadoras detergentes contendrán también
5 en la práctica coadyubantes detergentes convencionales, -
por ejemplo sulfatos metálicos alcalinos, sustancias alca-
linas tales como las anteriormente mencionadas, carboxime-
tilcelulosa sódica y agentes abrillantadores fluorescentes.
Generalmente, una composición blanqueadora detergente con-
10 tendrá del 10 al 50% en peso de detergente orgánico.

Los materiales que pueden blanquearse mediante el
procedimiento de la invención son los que pueden blanquear
se con persales, por ejemplo los tejidos de algodón mancha
dos y otros tejidos y fibras manchados o ensuciados.

15 La invención se ilustra con los siguientes ejem- -
plos.

- Ejemplo 1 -

Se preparó una composición blanqueadora detergente
usando un polvo detergente secado por pulverización, que -
20 contenía los siguientes materiales en partes en peso: 21,9
partes de dodecibenceno-sulfonato sódico (el grupo dodeci-
lo era el derivado de tetrapropileno), 6,6 partes de sili-
cato sódico alcalino anhidro, 13,1 partes de pirofosfato -
tetrasódico, 21,9 partes de tripolifosfato pentasódico, 24,4
25 partes de sulfato sódico anhidro y 2,1 partes de agua.

A 10 partes en peso de esta base de polvo detergen-
te se añadió 0,865 parte de perborato sódico tetrahidrato
(conteniendo un 10,4% de oxígeno disponible) y 1,03 partes
de N:N-diacetil-p-toluidina.

30 Se mantuvo en un termostato a 60°C una solución -



1 acuosa (0,44% en peso) de la composición total (contenien-
do un 0,37% de la base de polvo detergente, un 0,00335% de
oxígeno disponible y un 0,0382% de N:N-diacetil-p-toluidi-
na; es decir 1,07 átomos de oxígeno disponible por cada mo-
5 lécula de la amida). Se sumergió un lienzo blanco manchado
de té en la solución durante 10 minutos y se agitó conti-
nuamente (siendo la relación entre líquido de lavado y
lienzo de 20 partes por 1 en peso), después de lo cual se
retiró y se enjuagó en agua destilada caliente, siendo fi-
nalmente secado y planchado el citado lienzo.

El incremento en el porcentaje de reflectancia del
lienzo, conseguido por el lavado, fué medido con un reflec-
tómetro Hunter, usando un filtro azul; el incremento en el
porcentaje de reflectancia fué de 16,1. Cuando se lavó un
15 lienzo análogamente manchado, de la misma manera, con una
solución de igual composición, con la excepción de no em-
plearse amida, se observó un incremento en el porcentaje
de reflectancia de 10,9, indicando que la amida confería
unas mejores propiedades blanqueadoras a 60°C.

20 - Ejemplo 2 -

Se preparó una composición blanqueadora detergente
como en el ejemplo 1, con la excepción de emplearse N:N-
diacetil-p-cloroanilina (1,14 partes) como amida.

Se empleó una solución acuosa al 0,44% en peso de
25 la composición total (conteniendo un 0,37% de la base de
polvo detergente, un 0,00335% de oxígeno disponible y un
0,0423% de N:N-diacetil-p-cloroanilina; es decir, 1,06 áto-
mos de oxígeno disponible por cada molécula de la amida) -
para lavar lienzo blanco manchado de té, exactamente de la
30 misma manera que se describe en el ejemplo 1. La introduc-



1 ción de la amida en este caso dió lugar a un incremento en
el pocentaje de la reflectancia de 17.

5 La N:N-diacetil-p-cloroanilina, p.f. 65-67,50 puede prepararse refluendo p-cloroanilina durante varias ho-
ras con anhídrido acético en presencia de una pequeña can-
tidad de acetato sódico, destilando la mayor parte del áci-
do acético y el anhídrido en el producto de reacción, en-
friando y filtrando el compuesto monoacetílico, evaporando
10 los restantes materiales volátiles y recristalizando el re-
siduo primeramente a partir de alcohol acuoso y luego de pe-
tróleo.

- Ejemplo 3 -

15 A 10 partes en peso de la base de polvo detergente
del ejemplo 1 se añadió 0,665 parte de percarbonato sódico
(conteniendo un 13% de oxígeno disponible) y 1,03 partes -
de N:N-diacetil-p-toluidina.

20 Se empleó un 0,43% en peso de solución acuosa de -
la composición total (conteniendo un 0,37% de la base de -
polvo detergente, un 0,0032% de oxígeno disponible y un
0,038% de N:N-diacetil-p-toluidina) para blanquear una sá-
bana de algodón muy manchada de té, usando el procedimien-
to del ejemplo 1. Se observó un incremento de 18,7 en el -
porcentaje de reflectancia, en comparación con un incremen-
to de 13,2 cuando se empleó una solución similar sin ami--
25 da.

- Ejemplo 4 -

30 A 10 partes en peso de la base de polvo detergente
del ejemplo 1, se añadió 0,665 parte de percarbonato sódico
(conteniendo un 13% de oxígeno disponible) y 1,14 par-
tes de N:N-diacetil-p-cloroanilina.



1 drido butírico y luego destilada bajo reducida presión, re
cogiéndose una fracción que hierve a 184-187°C/17 mm. La -
impureza sólida del compuesto monobutirilo cristaliza al -
reposar y es filtrada, quedando N:N-dibutirilanilina como
5 líquido.

- Ejemplo 6 -

Con 100 partes en peso de una solución acuosa que
contiene 0,37 parte de la base de polvo detergente del ejem
plo 1 y 0,23 parte de percarbonato sódico (conteniendo un
10 14% de oxígeno disponible), se mezcló 0,046 parte de N:N-
dibutirilanilina. La solución blanqueadora detergente obte
nida se usó para blanquear una sábana de algodón muy man--
chada de té usando el procedimiento del ejemplo 1. Se ob--
servó un incremento de 17,2 en el porcentaje de reflectan-
cia, en comparación con un incremento de 11,8 cuando se -
15 utilizó la misma solución, pero sin la amida.

- Ejemplo 7 -

Se preparó una composición blanqueadora mezclando
conjuntamente 3,2 partes en peso de perborato sódico (con-
20 teniendo un 10% de oxígeno disponible), 12 partes de piro-
fosfato tetrasódico y 3,2 partes de caprolactama N-acetili
ca. Luego se blanqueó una sábana de algodón muy manchada -
de té usando el procedimiento del ejemplo 1, con una solu-
ción acuosa al 0,18% de la composición. Se observó un in--
25 cremento de 13,3 en el porcentaje de reflectancia, en com-
paración con un incremento de 9,2 cuando se empleó una so-
lución similar sin la amida, pero conteniendo las mismas -
cantidades de perborato y pirofosfato.

- Ejemplo 8 -

30 Se preparó una composición blanqueadora que se uso
exactamente como en el ejemplo 7 con la excepción de emplearse



1 3,8 partes de N-acetilftalimida como amida y la solución
contenía un 0,19% de la composición. Se observó un incre-
mento de 11,5 en el porcentaje de reflectancia.

- Ejemplo 9 -

5 A 10 partes en peso de la base de polvo detergen-
te del ejemplo 1, se añadió 0,62 parte de percarbonato só-
dico (conteniendo un 14% de oxígeno disponible) y 1,21 par-
tes de N-acetil-sacarina.

10 Se empleó una solución acuosa al 0,44% en peso de
la composición total (conteniendo un 0,37% de la base de
polvo detergente, un 0,0032% de oxígeno disponible y un
0,045% de sacarina N-acetilica) para blanquear una sábana
de algodón muy manchada de té, usando el procedimiento -
del ejemplo 1. Se observó un incremento de 17,1 en el por-
centaje de reflectancia, en comparación con un incremento
15 de 11,5 cuando se empleó una solución similar, sin amida.

20 La barbitona N:N'-diacetilica, nuevo compuesto al
que se hace referencia en esta descripción, puede preparar-
se por el siguiente procedimiento. Se disuelve barbitona -
en acetato etílico conteniendo una pequeña cantidad de áci-
do sulfúrico concentrado y se pasa ceteno a la solución -
hasta que es absorbida la cantidad requerida. Se diluye el
producto de la reacción con benceno y se lava con carbona-
to sódico acuoso diluido hasta que al acidificarse los la-
vados, no aparece ningún sólido. Después de lavar con agua
25 y secar, se evapora la solución y se recristaliza la barbi-
tona N:N'-diacetilica a partir de metanol; p.f. 127°C.

30 En resumen, la Patente de Introducción que se soli-
cita, recaerá sobre las siguientes:

- REIVINDICACIONES -



1 1. Procedimiento para el blanqueado de materiales textiles, caracterizado porque se emplea una solución acuosa de peróxido de hidrógeno y una organoamida acética reactiva.

5 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el peróxido de hidrógeno es liberado en la solución de una persal inorgánica.

 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, en el que la solución acuosa es de un pH de 9 a 11.

10 4. Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, en el que se emplea de 1/4 a 4 moléculas de amida por cada átomo de oxígeno disponible.

 5. Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, en el que la amida es una organoamida acética.

15 6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que la organoamida acética es una en la que el nitrógeno del grupo amida es sustituido por un segundo radical acético.

20 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la amida es una N:N-diacetanilina.

 8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que la amida es una N:N-diacetanilina.

25 9. Procedimiento para blanquear materiales usando una organoamida acética reactiva, sustancialmente como se describe en cualquiera de los ejemplos 1 y 2.

30 10. Procedimiento para blanquear materiales usando una organoamida acética reactiva, sustancialmente como se describe en cualquiera de los ejemplos 3 a 9.



1

11. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Introducción que se solicita: "PROCEDIMIENTO PARA EL BLANQUEADO DE MATERIALES TEXTILES".

5

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

Madrid, 8 Junio de 1.966

BERNARDO UNGRIA

p.p.

10

15

20

25

30