



328.642

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

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR AGENTES DE LAVADO Y AUXILIARES DE LAVADO BLANQUEADORES", a favor de la firma alemana HENKEL & CIE. GmbH., domiciliada en DUSSELDORF-HOLTHAUSEN (Alemania).

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Los detergentes conocidos con un contenido de percompuestos despliegan su acción blanqueadora por la descomposición térmica de los percompuestos, que se desarrolla a temperaturas por encima de 80°C. Se han realizado ya esfuerzos para hacer eficaces los percompuestos a temperaturas más bajas, y esto se ha intentado lograr por introducción de percompuestos orgánicos, como por ejemplo parácidos carboxílicos o peróxidos de diacilo, o bien mediante combinación de percompuestos inorgánicos u orgánicos con activadores; sin embargo, aún así son necesarias temperaturas de unos 45°C, para que los activado-
- 5.
- 10.



res se vuelvan eficaces.

- Ahora bien, se conoce desde hace mucho tiempo en el cloro activo un blanqueador que ejerce blanqueo a la temperatura ambiente. Desde que en tiempos recientes se ha hecho asequible técnicamente en grado creciente una serie de nuevos
5. compuestos orgánicos de cloro activo, han surgido propuestas para incorporar estos compuestos de cloro activo a los detergentes. Pero como también con empleo de los compuestos orgánicos de cloro activo no es el propio compuesto orgánico que
10. ejerce acción blanqueadora, sino el hipoclorito que se forma al reaccionar el compuesto orgánico de cloro activo con agua y álcali, el mecanismo de blanqueo es el mismo que con empleo de los compuestos inorgánicos de cloro activo. En todos los
15. casos, la desventaja del blanqueo es el mismo que con empleo de los compuestos inorgánicos de cloro activo. En todos los casos, la desventaja del blanqueo con cloro activo reside en el deterioro de las fibras, que se hace reconocible a medida que aumenta la temperatura. Además, debe procurarse eliminar por completo del material blanqueado el cloro activo, lo cual
20. no siempre se realiza, sobre todo en los trabajos domésticos. Se ha recomendado ya desde hace tiempo un tratamiento ulterior con el tiosulfato sódico, conocido como "anticloro"; pero un método de trabajo en dos etapas no resulta práctico. Evidentemente, estas desventajas del cloro activo han sido la causa
25. de que los detergentes provistos de cloro activo no se hayan impuesto todavía en la práctica, especialmente por cuanto estos productos deben ser utilizados por personas sin particulares conocimientos de química, es decir, sobre todo por las amas de casa.



- Ahora se ha descubierto que puede hacerse uso de la buena acción blanqueadora del cloro activo, sin tener que sufrir las desventajas asociadas con él, si se emplean detergentes derramables, de preferencia finamente pulverulentos o granulosos, que contienen cloro activo y percompuestos en forma igualmente de preparados derramables, es decir, finamente pulverulentos o granulosos, para lo cual los compuestos de cloro activo deben estar capacitados para desdoblar en agua fría el cloro activo, y las partículas de los percompuestos están envueltas en productos de condensación de ácidos grasos y amónicos, alquilaminas o alquilolaminas, de índole estérica y/o amídica, provistos de nitrógeno e insolubles en agua, los cuales liberan en fase acuosa los percompuestos a temperaturas de 40 a 70°C, y preferentemente de 45 a 65°C. Estos materiales de envoltura pueden contener también radicales de ácidos policarboxílicos, ligados estérica y/o amídicamente.
- 5.
- 10.
- 15.

- Los productos de condensación que conforme a este invento sirven de materiales de envoltura para los percompuestos se derivan de ácidos grasos carentes de grupos oxi o de ácidos oxisebáceos (que en lo que sigue se designan con el nombre colectivo de "ácidos grasos") con 6 a 16, preferentemente 10 a 24 y en particular 12 a 22 átomos de carbono, No es necesario que estén substituídos en el átomo de amidonitrógeno; pero los átomos de hidrógeno del átomo de amidonitrógeno pueden estar reemplazados por uno o más radicales alquílicos o alquilólicos, en cuyo caso cada radical alquilólico puede contener de 2 a 6 átomos de carbono, y cada radical alquílico, de 1 a 6 átomos de car-
- 20.
- 25.



5. bono. El número de los grupos hidroxílicos alcohólicos contenidos en los radicales alquilólicos, o respectivamente el número de los grupos de éster carboxílico originados de aquéllos, es menor que el número de los átomos de carbono presentes en el respectivo radical alquilólico e importa de preferencia 1, aunque puede llegar a ser de 3.

10. En concepto de radicales alquílicos pueden hallarse presentes radicales metílicos, etílicos, n-propílicos, iso-propílicos, butílicos o hexílicos; y en concepto de radicales alquilólicos, radicales oxietílicos, iso-oxipropílicos, n-oxipropílicos, dioxipropílicos, etc. Si dos de tales radicales están ligados a un átomo de nitrógeno, puede tratarse también de radicales de naturaleza distinta; por ejemplo, de un radical alquílico y un radical alquilólico.

15.

10. Los materiales que según este invento sirven de envoltura para los percompuestos contienen, por átomo de nitrógeno; por lo menos 0,5 y a lo sumo 3 (de preferencia, 1 o 2) radicales de ácido graso ligados estérica y/o amidicamente; además, pueden estar presentes radicales de ácido policarboxílicos, ligados estérica y/o amidicamente. La cantidad de estos radicales de ácido policarboxílico puede variar dentro de ciertos límites; por lo general, por radical de ácido graso no se hallan presentes más de 2 radicales de ácido policarboxílico y, preferentemente, no más de uno de estos radicales; el número de los radicales de ácido policarboxílico, sin embargo, puede ser también considerablemente menor e importar, por ejemplo, hasta

20.



0,25 radicales de ácido policarboxílico por radical de ácido graso. Estos radicales de ácido policarboxílico pueden derivarse de ácidos dicarboxílicos o policarboxílicos que contengan hasta 10 átomos de carbono. A ellos pertenecen los ácidos dicarboxílicos alifáticos, tomados preferentemente en cuenta, con 2 a 10 átomos de carbono, en particular el ácido ftálico.

Si los materiales de envoltura insolubles en la solución de detergente no son dispersables en agua, la temperatura a que se libera el percompuesto envuelto es idéntica prácticamente al punto de fusión del material envolvente. Si los materiales de envoltura son ciertamente insolubles en agua, pero al mismo tiempo dispersables en agua, la liberación del percompuesto envuelto puede realizarse también ya un poco por debajo de la temperatura de fusión. La dispersibilidad en agua de una substancia de envoltura es atribuible a la presencia de grupos hidrófilos, en particular de grupos hidroxílicos alcohólicos libres y/o grupos carboxílicos libres, y aumenta en general con el número de estos grupos, mientras decae con la longitud de los radicales de ácido graso y eventualmente de los radicales alifáticos y alquilólicos presentes en el átomo de nitrógeno.

De las materias de envoltura que funden dentro de la gama antes mencionada tienen particular importancia práctica las que de una parte no son demasiado blandas y de otra parte tampoco son demasiado friables. La blandura puede determinarse, como se sabe, penetrométricamente (véa-



- se "Métodos unitarios alemanes para la investigación de grasas, productos grasos y sustancias afines" (= Métodos unitarios DGF, método C-IV 10(53)), publicados por la Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft e.V., de Münster/Westfalia). Para caracterizar la dureza o respectivamente la friabilidad, sirve la tensión de flexión en rotura, determinada según DIN 51 030; véase también H. Pajenkamp, "Cemento-Cal-Yeso", 10 (1957), 63-66. Los materiales de envoltura tienen ventajosamente un índice penetrométrico, medido a 25°C, de 4 mm a lo sumo, preferentemente de 0,3 a 3,5 mm y en particular de 0,5 a 2,5 mm. La dureza o respectivamente friabilidad, expresada por la tensión de flexión en rotura, de conveniencia no es menor de 120 g/mm²; se halla ventajosamente en la zona de 130 a 350 g/mm², y en particular en la de 140 a 250 g/mm². Si los índices para las mencionadas características físicas de las sustancias de envoltura caen en la zona que se ha indicado, estas sustancias tienen suficiente tenacidad para resistir los esfuerzos mecánicos que se producen durante el transporte y el almacenamiento de los detergentes.

- Si se pone en agua un detergente de esta índole, al principio, con temperaturas bajas, empieza a actuar el cloro activo. Este actúa sobre la ropa de lavado hasta que, al aumentar el calentamiento, se llega a la temperatura en que se libera el percompuesto envuelto. Este se disuelve en el agua y destruye el hipoclorito, consumiéndose por mol de cloro activo medio mol de oxígeno activo. La rapidez de este proceso aumenta en igual medida



que la temperatura, y se evita así el deterioro por el cloro activo de las fibras de la ropa, sin que el usuario necesite tomar medidas especiales. Por eso es que tales detergentes son particularmente aptos para las amas de casa; pero también resultan valiosos para las industrias y otros usuarios, dado que hay que dedicar menos atención al proceso de blanqueo.

Los detergentes de este invento contienen el cloro activo en forma de compuestos inorgánicos u orgánicos que se disuelven ya en el agua fría o que, por lo menos, desdoblan en el agua fría cloro activo.

En concepto de compuestos inorgánicos de cloro activo son utilizables, además de los hipocloritos, en particular los hipocloritos alcalinos (como, por ejemplo, el hipoclorito sódico o lítico) o los hipocloritos alcalino-térreos (como, por ejemplo, el hipoclorito cálcico), o respectivamente sus mezclas, y los productos de adición de hipocloritos a fosfatos (ortofosfatos, pirofosfatos y polifosfatos; en particular, tripolifosfatos), que complementariamente pueden contener todavía silicatos alcalinos.

En concepto de compuestos orgánicos de cloro activo, que muchas veces se prefieren a los inorgánicos, entran particularmente en consideración los compuestos N-clorados en los que uno o dos átomos de cloro están ligados a un átomo de nitrógeno, mientras la tercera valencia del átomo de nitrógeno conduce a un grupo electronegativo, en particular un grupo $-CO-$ o $-SO_2-$. a Estos compuestos pertenecen las amidas de ácido carboxílico o ácido sulfó-



nico cloradas en el nitrógeno, en las que los citados grupos amídicos están junto a radicales alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos y pueden también hallarse varias veces en la molécula. Representantes típicos de estos grupos son las monosulfonamidas o polisulfonamidas cloradas del benceno, del tolueno, de la naftalina, etc., las guanidas o biguanidas cloradas, etc.

10. Las amidas de ácido sulfónico o ácido carboxílico cloradas utilizables según este invento pueden también estar substituídas en el nitrógeno por radicales alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos; entran además en consideración las alquilguanidas o alquilbiguanidas cloradas.

15. Por último, son también utilizables los portadores heterocíclicos de cloro activo, como por ejemplo el ácido diclorocianúrico o tricloroisocianúrico, sus sales alcalinas y alcalinotérreas, compuestos complejos cristalinos de ácidos isocianúricos de diverso nivel de cloración o sus sales (patente alemana 1 165 036), hidantoinas cloradas o sus derivados y melaminas cloradas.

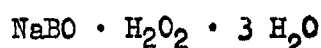
20. Asimismo entran en cuenta: los productos de cloración de ureas substituídas o de productos de condensación de urea, de alofanatos, alquilenpoliaminas aciladas, monocarboxiamidas o dicarboxiamidas alquiladas o no alquiladas, uretanos, etc.

25. También son utilizables los uracilos clorados, las (ceto)-quinoxalinas, las (ceto)-piperacinas, los (alquil)-glicolurilos, etc.



- Estas sustancias provistas de cloro activo pueden hallarse en los detergentes según este invento en forma de partículas no envueltas o (en interés de una mejor estabilidad de almacenamiento) en forma de partículas envueltas. Si las partículas están envueltas, las propiedades del material envolvente para los compuestos de cloro activo y del material envolvente para los percompuestos deben ser ajustadas entre sí de tal modo que los compuestos de cloro activo envueltos se liberen a temperaturas más bajas que los percompuestos envueltos.
- 5.
- 10.

- En concepto de percompuestos cabe utilizar los diversos compuestos conocidos de adición de peróxidos de hidrógeno a cuerpos fundamentales inorgánicos u orgánicos; es decir, se trata aquí preferentemente de compuestos de perhidrato. Particular importancia práctica tiene el perborato sódico
- 15.



- o compuestos semejantes que se distinguen del perborato sódico por la proporción cuantitativa de sus componentes Na_2O , B_2O_3 , H_2O_2 y H_2O y que, sobre todo, pueden contener más B_2O_3 y/o más H_2O_2 que aquél. Pero también son utilizables perhidratos envueltos de pirofosfatos o tripolifosfatos.
- 20.

- Los percompuestos envueltos pueden prepararse de diversa manera. Se ha demostrado que es ventajoso poner en contacto los percompuestos sólidos, presentes en estado pulverulento o granuloso, con los materiales de envoltura presentes en estado líquido, de manera que los percompues-
- 25.



- tos sean bañados totalmente por los materiales de envoltura, y luego se ponen éstos en estado sólido. En tal caso los materiales de envoltura pueden hallarse en forma de fusión, pero también de solución en un disolvente orgánico apropiado, el cual se rocía sobre los percompuestos sólidos, puestos en movimiento. Las partículas de los materiales de envoltura fundidos se solidifican ya al chocar con las partículas, más frías, de los percompuestos; de todos modos, se recomienda refrigerar completamente estas partículas, lo cual puede efectuarse, por ejemplo, mediante una corriente de aire frío. Si se actúa con soluciones de los materiales de envoltura en disolventes orgánicos apropiados, aquéllos se solidifican en la medida en que se evapora el disolvente, a menos que las temperaturas de trabajo se hallen por debajo del punto de fusión de la respectiva materia envolvente. La evaporación del disolvente puede favorecer soplando encima una corriente de gas.
- 5.
- 10.
- 15.

- En la preparación de los percompuestos envueltos pueden aplicarse también uno tras otro diversos materiales de envoltura, en cuyo caso no es necesario que la cantidad del material de envoltura aplicado primeramente baste para la elaboración de un grado de envoltura satisfactorio. Al mismo tiempo, uno de estos materiales de envoltura puede consistir en un monoglicérido, diglicérido o triglicérido insoluble en agua. Muy convenientes han demostrado ser los glicéridos mixtos que contienen en la molécula por lo menos un radical de ácido graso u oxisebáceo con 8 a 26 átomos de carbono y por lo menos un radical de ácido graso u oxisebáceo con 2 a 7 átomos de
- 20.
- 25.



carbono. Si se hallan presentes monoglicéridos, diglicéridos o triglicéridos de esta índole, su cantidad debe ser a lo sumo del 50% en peso.

- El contenido de los detergentes y agentes auxiliares de lavado de este invento en agentes de oxidación puede ser equivalente a 0,3-7,5 y preferentemente 0,7-3, % en peso de oxígeno activo, representando esta cantidad la suma de las cantidades existentes de oxígeno activo y cloro activo, sin contar el hecho de que el cloro activo y el oxígeno activo se destruyen mutuamente en parte durante el empleo de los detergentes o los agentes auxiliares de lavado. Las cantidades de cloro activo y oxígeno activo deben elegirse tales que la cantidad existente de oxígeno activo corresponda por lo menos a las dos terceras partes de la teóricamente necesaria para la destrucción completa del cloro activo y, de preferencia, sea por lo menos igual a ésta. Sin embargo, la cantidad de oxígeno activo puede ser también mayor e importar, por ejemplo, de 1 a 5 veces la cantidad equivalente del cloro activo existente.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- No obstante, la cantidad total de los agentes de oxidación existentes en los agentes de lavado y auxiliares de lavado blanqueadores conformes a este invento puede ser también considerablemente mayor. Los mayores contenidos alcanzables de agente de oxidación total, expresados en porcentajes en peso de oxígeno activo, en las mezclas de portador de cloro activo y perborato envuelto dependen fundamentalmente tan sólo del contenido de cloro activo
- 25.



- del portador y de la proporción de mezcla de ambos componentes. Sin embargo, con frecuencia no se emplean las mezclas puras de los dos agentes de oxidación, sino preparados que contienen además materias de relleno u otros aditivos deseados para el lavado y el blanqueo. Estos preparados constan generalmente, en el 75% en peso a lo sumo, y de preferencia en el 50% en peso a lo sumo, de la mezcla de los dos agentes de oxidación.
- 5.
- Por lo demás, los agentes de lavado y auxiliares de lavado de este invento pueden contener las materias aditivas acostumbradas, como por ejemplo sustancias capilaractivas, sales de reacción alcalina y/o neutra, formadores de complejos, portadores de impurezas y sustancias para aumentar o para reducir el poder espumante.
- 10.
- Las sustancias capilaractivas pueden ser de naturaleza aniónica, no iónica y anfótera, y junto con ellas pueden hallarse también sustancias catiónicas. Todas estas sustancias capilaractivas contienen en la molécula un radical hidrocarburo alifático con 8 a 20, preferentemente 10 a 18 y en particular 12 a 16 átomos de carbono.
- 15.
- A las sustancias capilaractivas aniónicas pertenecen los jabones alcalinos derivados de ácidos grasos saturados o insaturados.
- 20.
- Particular importancia práctica tienen los productos aniónicos sintéticos del tipo de los sulfatos o sulfonatos, como por ejemplo los sulfonatos de alquilbenceno o los sulfatos de alcohol graso.
- 25.



Pertenecen además a las sustancias capilarac-
tivas utilizables según este invento los compuestos en los
que el radical hidrocarburo hidrófobo y el grupo hidroso-
lubilizante, sobre todo el grupo aniónico de carboxilato,
5. sulfato o sulfonato, están ligados entre sí por medio de
oxígeno, de nitrógeno o de azufre o por medio de un radi-
cal que contenga oxígeno, nitrógeno o azufre.

Como ejemplos de compuestos de tal índole,
cabe enumerar los siguientes: los ésteres de ácido graso
o éteres de alcohol graso del ácido oxietansulfónico y de
10. los ácidos oxipropansulfónicos, en cuyo caso los correspon-
dientes derivados del ácido dioxipropansulfónico se desig-
nan también como "sulfonatos de éter alkilglicerílico" o
respectivamente, "sulfonatos de éster glicerínico de ácido
15. graso"; y además las amidas de ácido graso derivadas de
ácidos aminosulfónicos o aminocarboxílicos, en particular
del ácido aminoetansulfónico, de la glicida o de la sarco-
sina. A este grupo de sustancias capilaractivas pertene-
cen también las alkilolamidas sulfatadas de ácido graso
20. o los productos sulfatados de adición de 1 a 5, y prefe-
rentemente 2 a 3, moles de óxido de etileno a alcoholes
grasos, mercaptanos, alkilfenoles, alkiltiofenoles, ami-
das de ácido graso, etc.

En concepto de sustancias capilarativas
25. aniónicas pueden emplearse también las sales, dotadas de
buena desintegración biológica, de ácidos alfa-sulfosebá-
ceos con 10 a 24, y preferentemente 10 a 18, átomos de
carbono en la molécula o respectivamente sus productos es-



terificados en el grupo carboxílico con alcoholes monovalentes o polivalentes que contengan de 1 a 10, y preferentemente de 1 a 4, átomos de carbono.

5. A las sustancias capilaractivas anfóteras pertenecen, por ejemplo, los derivados N-alkílicos de los ácidos aminocarboxílicos o aminosulfónicos citados antes, en los cuales los átomos de nitrógeno pueden también ser de naturaleza terciaria o cuaternaria.

10. Como ejemplos de sustancias capilaractivas no iónicas cabe citar los productos de adición de óxido de etileno a alcoholes grasos o alkilfenoles, a ácidos grasos, amidas de ácido graso, alkilolamidas de ácido graso, amidas o alkilolamidas de ácido alkilsulfónico o alkilbencensulfónico, así como a éteres parciales de alcoholes grasos o a ésteres parciales de ácidos grasos con alcoholes polivalentes. A éstos pertenecen también los éteres parciales o ésteres parciales derivados de la glicerina o de las poliglicerinas, como los que se obtienen, por ejemplo, por adición de glicida a los correspondientes alcoholes grasos o ácidos grasos.
- 15.
- 20.

25. A las sustancias capilaractivas no iónicas utilizables según este invento pertenecen también, sin embargo, aquéllas en las que los compuestos orgánicos hidrófobos con átomo de hidrógeno reactivo se han hecho reaccionar primeramente con óxidos de alkileno superiores, como por ejemplo óxido de propileno u óxido de butileno, para adicionar luego óxido de etileno sólo hasta que se alcanza la solubilidad en agua. Pero también puede



5. procederse a la inversa y hacer primeramente solubles en agua los materiales de partida por adición de cantidades suficientes de óxido de etileno, para luego adicionar cantidades limitadas de óxido de propileno, es decir, lo suficiente para que los compuestos sean todavía solubles en agua. Los productos así preparados se distinguen por un poder espumante muy escaso.

10. Todas estas substancias capilaractivas pueden hallarse en los agentes de lavado o auxiliares de lavado blanquadores de este invento combinadas entre sí de las más diversas maneras.

15. Mediante combinaciones apropiadas de diversas substancias capilaractivas aniónicas y respectivamente no iónicas puede influirse extensamente en las propiedades 15. deteratorias y espumantes de los preparados de este invento. Más que nada pueden modificarse las propiedades espumantes. Así, por ejemplo, las combinaciones a base de sulfonatos y/o sulfatos capilaractivos, jabón y substancias capilaractivas no iónicas son aptas como detergentes de poca 20. espuma para máquinas lavadoras; en particular cuando los jabones, o respectivamente los ácidos grasos libres correspondientes a ellos, contienen, como es conocido, más del 50% de su peso en radicales de ácido graso saturados, con 16 y más átomos de carbono, pudiendo estar también 25. presentes radicales de ácido graso con 20 y más átomos de carbono, en particular con 20 a 26 átomos de carbono.

Por otra parte, los detergentes y auxiliares de lavado de este invento no deben contener ninguna substancia no envuelta, que durante el almacenamiento o el uso



de los detergentes o los auxiliares de lavado con suma cloro activo.

- El invento es aplicable tanto a los detergentes como a los agentes auxiliares de lavado. Por detergentes deben entenderse aquí los productos que contienen todas las materias aditivas necesarias para alcanzar el resultado deseado en el lavado, mientras los agentes auxiliares de lavado se han de utilizar en el cuadro de un proceso de lavado, en combinación con un detergente o con componentes de detergente. Por empleo combinado en el cuadro de un proceso de lavado debe entenderse, en un proceso de lavado de varias fases, tanto la aplicación sola o efectuada junto con otros componentes de detergente, antes o después de la fase de lavado principal (por ejemplo, durante el remojo, durante el lavado previo o durante el aclarado final), como la aplicación en la fase de lavado principal, efectuada con un detergente, en procesos de lavado de una o más fases. A estos agentes auxiliares de lavado pertenecen, por ejemplo, los agentes de remojo o lavado previo, los agentes de aclaración o enjuague final y por último, los agentes blanqueadores y desinfectantes.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Los detergentes y los agentes auxiliares de lavado se distinguen en general por la cantidad de las sustancias capilaractivas eventualmente presentes. Mientras las sustancias capilaractivas están contenidas por lo general en los detergentes en cantidades de 7,5% por lo menos y preferentemente de 10% por lo menos y pueden llegar a constituir hasta un 60%, y preferentemente hasta
- 25.



un 45%, de todo el detergente, los agentes auxiliares de lavado contienen por lo general de 7,5 a 0%, y preferentemente de 5 a 1%, de sustancias capilaractivas.

- Otra diferencia entre los diversos preparados
5. puede residir también en el pH que ellos imparten a sus soluciones acuosas. Los blanqueadores que se introducen en combinación con otras sustancias de reacción alcalina pueden impartir, en soluciones acuosas al 1%, valores de pH del orden de 6 a 8,5, y preferentemente del orden de 7
10. a 8. Los agentes de lavado previo o de enjuague ulterior que se introducen a temperaturas superiores a 80°C están por lo general, lo mismo que los detergentes principales, ajustados a alcalinidad, es decir, los valores de pH de sus soluciones acuosas al 1% se hallan en la zona de 9
15. a 12 y preferentemente de 9,5 a 11,5. El ajuste del pH se efectúa mediante combinaciones apropiadas de los diversos productos de reacción neutra o alcalina.

- En concepto de sal de reacción neutra cabe
20. citar en primer término el sulfato sódico, capaz de mejorar las propiedades capilaractivas de la combinación según este invento; se le puede reemplazar totalmente o en parte por sales orgánicas no capilaractivas, de reacción neutra, como sulfonatos de arilo no capilaractivos, por ejemplo sulfonatos de benceno, de tolueno o de naftalina.

25. En concepto de álcalis detergentes entran en consideración los carbonatos alcalinos o los bicarbonatos alcalinos, los silicatos alcalinos solubles en agua, los ortofosfatos alcalinos, etc.



- La combinación conforme a este invento de cloro activo y percompuestos envueltos puede emplearse también junto con los conocidos fosfatos anhidridos. A los fosfatos anhidridos pertenecen sobre todo los pirofosfatos, los polifosfatos y los metafosfatos, de los que tienen particular importancia práctica los tripolifosfatos y los tetrapolifosfatos. Mientras los pirofosfatos y los polifosfatos dan reacción alcalina, de modo que aún empleados sólo en los detergentes para ebullición son capaces de impartir a estos la alcalinidad necesaria, los metafosfatos tienen reacción débilmente ácida, de modo que se los emplea junto con materias de reacción alcalina o se los incorpora a preparados de reacción débilmente alcalina hasta débilmente ácida.
- Además de eso, los preparados según este invento pueden contener todavía las substancias que suelen incorporarse a los detergentes. Para mejorar la capacidad de arrastre de las impurezas, se añaden coloides solubles, en agua, la mayoría de las veces de naturaleza orgánica, como por ejemplo las sales solubles en agua de ácidos carboxílicos poliméricos, cola, gelatina, sales de ácidos estereocarboxílicos o de ácidos estereosulfónicos del almidón o de la celulosa o sales de ésteres sulfúricos ácidos de la celulosa o del almidón. Para mejorar el poder espumante se han introducido en la práctica principalmente las amidas de ácido graso, las cuales pueden estar substituidas en el nitrógeno por radicales alquílicos o alquilólicos con 6 átomos de carbono a lo sumo por radical, y asimismo



los productos de adición de óxido de etileno a estas amidas de ácido graso insustituídas o sustituídas.

Las sales presentes en los preparados de este invento pueden derivarse de bases inorgánicas u orgánicas, en particular de sodio o potásio.

La ventaja que se logra según este invento consiste en primer término en la posibilidad de efectuar ya a temperaturas bajas un blanqueo de género textil por medio de cloro activo, sin que deba temerse el deterioro del género textil por el cloro en el caso de aumentar la temperatura. Si después de la destrucción del cloro activo no consumido en el blanqueo queda todavía oxígeno activo, puede producirse aún, sobretudo a temperaturas superiores a 75°C, y preferentemente de 90 a 100°C, un blanqueo por oxígeno, en el que la combinación de blanqueo por cloro y por oxígeno se revela muchas veces ventajosa, particularmente respecto a las manchas que se presentan con frecuencia a causa de colorantes orgánicos. Se recomienda por lo tanto emplear substancias de envoltura que liberen los percompuestos a 85°C a lo sumo, preferentemente a 75°C a lo sumo y ventajosamente a 65°C.

Para que el efecto perseguido con este invento se logre de la manera más económica posible, se recomienda emplear percompuestos ampliamente envueltos. Si existen partículas de percompuestos no envueltas o incompletamente envueltas, estas partículas reaccionan con el cloro activo, en ocasiones ya durante el almacenamiento, pero lo más tarde al introducir el preparado en el agua. Con ello no se perjudica en principio la acción de los preparados de



- este invento, siempre que, después de la destrucción mutua de cantidades equivalentes de cloro activo y percompuesto no envuelto, quede disponible todavía cloro activo. No obstante, se recomienda emplear percompuestos que estén envueltos por lo menos en el 70% y, preferentemente, por lo menos en el 85%.

Dado que pueden alcanzarse sin más grados de envoltura de 90 a 98%, nada se opone al empleo de percompuestos con tales grados de envoltura.

10. La cantidad de substancia envolvente depende un poco del tamaño granular de los percompuestos que se han de envolver. El tamaño granular del percompuesto envuelto debe hallarse para mayor conveniencia en la zona del tamaño granular medio de los demás componentes del blanqueador y detergente en los que están contenidos los percompuestos envueltos. Esta zona abarca aproximadamente los tamaños granulares de 0,2 a 3,2 mm, y preferentemente de 0,3 a 2,0 mm, y no deben hallarse prácticamente presentes partículas pulverulentas de tamaño granular inferior a 0,1 mm ni partículas groseras de tamaño granular superior a 3,5 mm. En esta zona de tamaños granulares, la cantidad de substancia envolvente necesaria para obtener un perborato de grado de envoltura satisfactorio puede ser de 50 a 15% en peso, y preferentemente de 40 a 25% en peso, teniendo en cuenta que los productos de grano más fino necesitan en general más substancia envolvente que los productos de grano más grosero.



El grado de envoltura de los percompuestos envueltos se determina así:

En un aparato de extracción Soxhlet se extraen por medio de cloroformo alrededor de 10 gramos del percompuesto envuelto. Terminada la extracción y evaporado el cloroformo, queda como residuo la substancia envolvente. A base de la cantidad del residuo y de la pesada se calcula la cantidad porcentual H de material envolvente.

Para determinar la cantidad de perborato no envuelto o incompletamente envuelto, se suspenden en 500 cc de agua 5,00 g de perborato envuelto y, removiendo suavemente con frecuencia, se deja reposar la suspensión a la temperatura ambiente durante una hora. Luego se separa por filtración el residuo, se lava el filtro, se completa el filtrado hasta 1 litro y se titulan 50 cc de éste con solución 0,1-n de KMnO_4 . Por el consumo (a cc de solución 0,1-n de KMnO_4) se calcula la proporción porcentual A de perborato no envuelto o incompletamente envuelto, según la fórmula:

$$A = \frac{10\ 000\ a}{31,9\ (100 - H)}$$

La diferencia $100 - A$ se designa como grado de envoltura U y da la proporción porcentual de perborato completamente envuelto.

EJEMPLOS

En los ejemplos que siguen, en tanto no se indique expresamente otra cosa, se emplearon cada vez cantidades tales de perborato envuelto que existieran canti-



dades de oxidación equivalente de cloro activo y oxígeno activo; es decir, las cantidades de ambos agentes de oxidación se midieron de modo que, al ser disueltas simultáneamente en agua, se destruyeran mutuamente por completo.

5. En cada uno de los detergentes o auxiliares de lavado que se describen en los ejemplos se incorporó uno de los perboratos envueltos siguientes:
10. A. Material de envoltura: isopropanolamida de ácido láurico, de punto de fusión 62°C, con un índice penetrométrico de 1,1 mm y una tensión de flexión en rotura de 125 g/mm²
Grado de envolvimiento: 90% en peso
Contenido de perborato: 69% en peso
Contenido de oxígeno activo: 7,1% en peso.
15. B. Material de envoltura: 1 parte en peso de isopropanolamida de ácido láurico de la naturaleza indicada antes, como capa interna, y 1 parte en peso de un triglicérido con 1 mol de ácido graso de sebo endurecido y 2 moles de ácido acético por mol de glicerina, un punto de fusión de 54°C, un índice penetrométrico de 2,9 mm y una tensión de flexión en rotura de 150 g/mm², como capa externa
Grado de envolvimiento: 96% en peso
Contenido de perborato: 67% en peso
Contenido de oxígeno activo: 6,5% en peso.
20. C. Material de envoltura: monoetanolamida de ácido graso de coco, de punto de fusión 74°C, con un índice penetrométrico de 2,7 mm y una tensión de fle-
- 25.



xión en rotura de 250 g/mm^2

Grado de envolvimiento: 70% en peso

Contenido de perborato: 64% en peso

Contenido de oxígeno activo: 6,4% en peso.

5. D. Material de envoltura: monoetanolamida de ácido mirístico, de punto de fusión 87°C , con un índice penetrométrico de 2,0 mm y una tensión de flexión en rotura de 96 g/mm^2
- Grado de envolvimiento: 81% en peso
10. Contenido de perborato: 73% en peso
- Contenido de oxígeno activo: 7,3% en peso.
- E. El material de envoltura se componía en el 60% de su peso de la monoetanolamida de ácido mirístico según D, como capa interna, y en el 40% de su peso del triglicérido mixto según B, como capa externa.
15. Grado de envolvimiento: 97% en peso
- Contenido de perborato: 55% en peso
- Contenido de oxígeno activo: 5,5% en peso.
- F. Material de envoltura: Amida de éster, obtenida por reacción de 2 moles de ácido mirístico con 1 mol de monoetanolamina, de punto de fusión 70°C , con un índice penetrométrico de 1,1 mm y una tensión de flexión en rotura de 248 g/mm^2 .
20. Grado de envolvimiento: 89% en peso
- Contenido de perborato: 68% en peso
25. Contenido de oxígeno activo: 6,8% en peso.
- G. Material de envoltura: Amida de éster como en F.
- Grado de envoltura: 99% en peso



Contenido de perborato: 47% en peso

Contenido de oxígeno activo: 4,7% en peso.

5. H. Material de envoltura: diéster de trietanolamina y ácido behénico, obtenido por esterificación de 2 moles de ácido behénico con 1 mol de trietanolamina, de punto de fusión 58°C, índice penetrométrico de 1,8 mm y tensión de flexión en rotura de 205 g/mm².
Grado de envolvimiento: 85% en peso
Contenido de perborato: 62% en peso
10. contenido de oxígeno activo: 6,2% en peso.

15. I. Material de envoltura: producto de la reacción de 2 moles de ácido behénico, 1 mol de anhídrido de ácido ftálico y 1 mol de dietanolamina, de punto de fusión 62-63°C, índice penetrométrico 0,5 mm y tensión de flexión en rotura 170 g/mm².
Grado de envolvimiento: 86% en peso
contenido de perborato: 65% en peso
Contenido de oxígeno activo: 6,5% en peso.

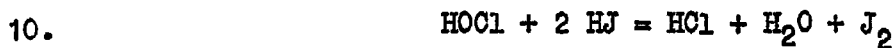
20. J. Material de envoltura: como en I.
Grado de envolvimiento: 92% en peso
Contenido de perborato: 58% en peso
Contenido de oxígeno activo: 5,8% en peso.

25. Los perboratos envueltos que aquí se describen tenían, igual que los detergentes o auxiliares de lavado descritos en los ejemplos, distribuciones del tamaño granular algo discrepantes entre sí; en todos los productos (perboratos envueltos, detergentes y auxiliares de lavado) los tamaños granulares se hallaban dentro del campo de 0,3



- a 1,6 mm. Dado que las cantidades en peso de los perboratos envueltos que han de introducirse dependen de su contenido de oxígeno activo, en ninguno de los ejemplos se ha indicado el peso de los perboratos; éste se infiere automáticamente de la cantidad de cloro activo presente y del contenido de oxígeno activo del perborato envuelto.
- 5.

Por "cloro activo" y "cloro activo disponible" deben entenderse aquí los contenidos de cloro determinados por titulación yodimétrica, Dado que según la fórmula



para cada átomo presente de cloro activo se hacen disponibles dos átomos de yodo, el contenido de cloro activo comprobado yodimétricamente es el doble del calculado por la fórmula de la substancia.

15. EJEMPLO 1.

- Para la preparación de un detergente se mezcló perborato sódico, envuelto, con una mezcla de 1 parte en peso de hipoclorito cálcico técnico, provisto de sal común (36% en peso de cloro activo), y 4 partes en peso de polifosfato sódico.
- 20.

EJEMPLO 2.

- Para preparar un detergente blanqueador de la composición que se indica más abajo, destinado a utilizarse en máquinas lavadoras, un polvo obtenido mediante secado por pulverización de la manera ordinaria, que contenía todos los componentes con excepción del dicloroisocianurato potásico y del perborato envuelto, se mezcló con estos dos
- 25.



blanqueadores. Las sales presentes en el detergente se hallaban, en tanto no se indique otra cosa, en forma de sales sódicas.

5. 5% en peso de sulfonato de alquilbenceno, alquilo de $C_{10}-C_{15}$; longitud media de la cadena, C_{12}
- 5% en peso de sulfato de alcohol graso de sebo
- 5% en peso de un producto hidrosoluble (peso molecular, 8000 aproximadamente) de adición de óxido de etileno a un óxido de propileno con un peso molecular de 1600 aproximadamente
10. 5% en peso de jabón a base de una mezcla de ácidos grasos de la composición siguiente:
- | | |
|-----------------------------|-------------|
| ácido mirístico | 8% en peso |
| ácido palmítico y esteárico | 47% en peso |
| ácido aráquico y behénico | 43% en peso |
| ácido graso insaturado | 2% en peso |
15. 45% en peso de tripolifosfato
- 10% en peso de vidrio soluble
20. 7,8% en peso de dicloroisocianurato potásico (59% en peso de cloro activo)
- el resto : perborato envuelto, sulfato y agua.

EJEMPLO 3.

25. Un detergente utilizable como detergente blanqueador para lavado en ebullición, de acción espumante at-



nuada y destinado en primer término para empleo en máquinas lavadoras, tiene la composición siguiente, en la que los componentes de índole salina se hallan asimismo en forma de sales sódicas:

5. 4,0% en peso de sulfonato de alquilbenceno (como en el ejemplo 2)
- 10,0% en peso de un producto de adición de 9 moles de óxido de etileno a 1 mol de un alcohol de grasa de coco
10. 1,5% en peso de n-hexadecanol
- 35,0% en peso de tripolifosfato
- 6,0% en peso de vidrio soluble
- 0,5% en peso de carboximetilcelulosa
15. 7,7% en peso de dicloroisocianurato potásico (59% en peso de cloro activo)
- el resto: perborato envuelto, sulfato sódico y agua.

20. EJEMPLO 4.

Como agente para la desinfección de la ropa es utilizable un producto de la composición siguiente:

- 5% en peso de sulfonato de alquilbenceno (como en el ejemplo 2)
25. 40% en peso de tripolifosfato sódico
- 5% en peso de $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,3 \text{SiO}_2$



18,1% en peso de tetracloromalonamida

el resto: perborato envuelto, sulfato sódico y agua.

- El producto se utiliza en concentración de 6,25 g/litro. Se le disuelve en agua fría, se introduce la ropa en la solución y se la deja en ella durante 15 a 30 minutos, con agitación de cuando en cuando. Es recomendable calentar la lejía hasta 35 o 45°C y mantener la temperatura a este nivel durante 10 a 20 minutos. Luego se calienta rápidamente hasta 80°C. Entonces el índice de oxidación de la solución desciende al principio de modo gradual; pero tan pronto como, a medida que aumenta la temperatura, se libera el perborato, se produce un rápido descenso del índice de oxidación, hasta que por fin todo el cloro activo queda destruido por el perborato.
- 5.
- 10.

EJEMPLO 5.

15. Empleando cantidades variables de perborato envuelto y de dicloroisocianurato sódico (64,1% en peso de cloro activo) se prepararon cuatro detergentes distintos, de la composición siguiente:

20. 10% en peso de sales de éster alfa-sulfosebácico (productos de sulfonación del éster metílico derivado de la mezcla hidrogenada de partes en peso iguales de ácido graso de coco y ácido graso de sebo)

25. 5% en peso de jabón (derivado de la mezcla hidrogenada de 30% en peso de ácido graso de coco y 70% en peso de ácido graso de sebo)



35% en peso de pirofosfato

5% en peso de silicato magnésico

7% en peso de vidrio soluble

1% en peso de carboxietilcelulosa

5. el resto: dicloroisocianurato sódico, perborato envuelto, aclarador óptico, perfume, sulfato sódico y agua.

EjemPlo 6.

10. Si los compuestos de cloro activo contenidos en los preparados de los ejemplos anteriores se reemplazan por la cantidad equivalente de un producto de condensación clorado según AP 3 104 260, a base de 2 moles de urea y 3 moles de acetona (67% de cloro activo), los preparados así obtenidos pueden emplearse con el mismo buen resultado que los descritos en los ejemplos anteriores.

15. Si se disuelve en agua uno de los detergentes o auxiliares de lavado descritos en los ejemplos en los que el cloro activo y el oxígeno activo se hallan en cantidad equivalente de oxidación y se calienta gradualmente la solución acuosa, el índice de oxidación medido primeramente después de la disolución del detergente y atribuible al cloro activo presente decrece poco a poco. Cuando la solución de detergente alcanza la temperatura a la que se libera el perborato (esta temperatura depende del punto
- 20.
- 25.



de fusión del material de envoltura y de su capacidad de dispersión en la solución de detergente; en los perboratos envueltos de que aquí es cuestión se halla alrededor de 45 a 64°C), el perborato se disuelve en el agua y el cloro activo todavía presente se destruye pronto, de modo que queda excluido con seguridad el deterioro de las fibras por el cloro activo en el ulterior aumento de la temperatura.

5. Si esta prueba se realiza con un detergente que no contiene perborato, existe aun a temperaturas de 80°C por ejemplo, tanto oxígeno activo todavía que las fibras puedan resultar dañadas. En cambio, si se emplea un detergente que contiene cloro activo y perborato no envuelto, ambos oxidantes se destruyen inmediatamente después de introducir el detergente en el agua.

10. Estas pruebas se efectuaron también con detergentes que sólo contenían 80, 67, 50 y 40% de la cantidad de perborato envuelto necesaria para la destrucción cuantitativa del cloro activo. Se demostró entonces que un detergente con sólo 50% de la cantidad de perborato teóricamente necesaria para la destrucción del cloro activo es en muchos casos todavía justamente utilizable; el deterioro de las fibras se excluye con seguridad cuando la cantidad de perborato es ya por lo menos los dos tercios de la necesaria teóricamente para la destrucción del cloro activo.

15. Sin embargo, se ensayaron también detergentes y auxiliares del lavado cuyas composiciones se diferenciaban de las indicadas en los ejemplos por una cantidad de



oxígeno activo considerablemente mayor, que alcanzaba hasta cinco veces, y de preferencia hasta tres veces, la cantidad equivalente de cloro activo. Se demostró en estos casos que el oxígeno activo todavía presente después de la

5. destrucción del cloro activo ejercía igualmente acción blanqueante a temperaturas por encima de 75°C, de modo que se lograba un blanqueo combinado por cloro y por oxígeno.



N O T A

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la demanda de patente alemana N° H 56 466 IVa/23e del 3 de julio de 1965.

5.

1. Procedimiento para preparar agentes de lavado y auxiliares del lavado blanqueadores, derramables, en particular finamente pulverulentos hasta granulados, preferentemente de reacción alcalina, que se caracterizan por un contenido de:

10.

a) un compuesto de cloro activo que en agua fría disocia cloro y

b) un percompuestos envuelto con un material insoluble en agua, cuya envoltura, constituida en el 50 % por lo menos por un producto de condensación ni-

15.

trogenado que se caracteriza más detalladamente a continuación, deja libre el percompuesto encerrado en ella al ser calentada en fase acuosa a temperaturas del orden de 40 a 70°C y, preferentemente, de 45 a 65°B,

20.

en el que el material de la envoltura constituye un producto de condensación amíaco y/o estérico de ácidos grasos, es decir, ácidos grasos sin grupos oxi o ácidos grasos oxi,



- con 8 a 26, preferentemente 10 a 24 y en particular 12 a 22 átomos de carbono y amoníaco, aminas alifáticas o alquilolaminas alifáticas con 1 a 6 átomos de carbono por radical alquilico y 2 a 6 átomos de carbono por radical alquilólico,
5. que también puede contener radicales de ácidos policarboxílicos ligados amídicay/o estéricamente, siendo la cantidad de percompuestos existente $\frac{2}{3}$ por lo menos de la cantidad necesaria en teoría para destruir el cloro activo existente.
10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que los materiales de la envoltura contienen por átomo de nitrógeno 0,5 a lo menos y 3 a lo sumo, y preferentemente 1 a 2, radicales de ácido graso ligados estérica y/o amídicamente y eventualmente radicales ligados estérica y/o
15. amídicamente de ácidos policarboxílicos, en particular de ácidos dicarboxílicos con 2 a 10 átomos de carbono por radical, sobre todo radicales del ácido ftálico, hallándose estos radicales de ácido policarboxílico presentes en cantidad de 2 radicales a lo sumo, preferentemente de un radical a lo sumo
20. por radical de ácido graso y preferentemente de 0,25 radicales a lo menos por radical de ácido graso.
25. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado en que los materiales de la envoltura constan, en el 50% por lo menos de su peso, de monoalquilolamidas o dialquilolamidas de ácido graso insolubles en agua.



4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 3, caracterizado en que la envoltura consta, en el 50% por lo menos, de productos de condensación según las reivindicaciones 1 y 2, productos de condensación que preferentemente forman la
5. parte interna de la envoltura, mientras el resto del material de la envoltura, de preferencia la parte externa, consta de ácidos grasos insolubles en agua que contienen mono-, di- o tri-glicéridos de 8 a 26, preferentemente 10 a 24 y en particular 16 a 22 átomos de carbono, pudiendo, en el
10. caso de los diglicéridos o triglicéridos, hallarse también radicales de ácidos monocarboxílicos u oximonocarboxílicos que contienen 2 a 7 átomos de carbono.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado en que los materiales de la envoltura para los
15. percompuestos, siempre que se trate de productos no dispersables en la solución de agente de lavado o de auxiliar de lavado, tienen puntos de fusión del orden de 40 a 70°C.

6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado en que los materiales de la envoltura para los percompuestos tienen una profundidad de penetración penetrométrica del orden de 0,3 a 4,0 mm, y en particular de 0,5 a 2,5 mm.
- 20.

7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado en que los materiales de la envoltura para los percompuestos tienen una resistencia a la flexión, expresada por la tensión de flexión de rotura, de 120 por lo menos, prefe-
- 25.



rentemente 130 a 350 y en particular 140 a 250 g/mm^2 , determinada según DIN, 51.030.

5. 8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado en que los perboratos envueltos tienen un grado de envolvimiento de 70 por lo menos, preferentemente de 85 por lo menos y en particular de 90 a 98.
10. 9. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por un contenido de perboratos envueltos de tamaño granular medio en la escala aproximadamente de 0,2 a 3,2 mm, y preferentemente de 0,3 a 2,0 mm, sin que existen prácticamente partículas de tamaño granular inferior a 0,1 mm o superior a 3,5 mm y siendo la cantidad de substancia de la envoltura, a tenor del tamaño del grano, del 50 al 15%, y preferentemente del 40 al 25%, del peso de los perboratos envueltos.
20. 10. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado en que la cantidad de los perboratos existentes es de una a cinco veces la cantidad necesaria en teoría para destruir el cloro activo existente.
25. 11. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado en que los compuestos de cloro activo y los perboratos envueltos constituyen el 75% a lo sumo, y de preferencia el 50% a lo sumo, de todo el preparado.
12. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por un contenido tal de compuestos de cloro activo



y perboratos envueltos que la cantidad de los agentes de oxidación existentes en total es de 0,3 a 7,5% en peso, y preferentemente de 0,7 a 3% en peso, calculado como oxígeno activo.

5. 13. Procedimiento para preparar agentes de lavado y auxiliares del lavado blanqueadores.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 36 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 2 JUL. 1966

p. a.

JAIMÉ ISERN

[Handwritten signature]

Firmado: JOSE RODRIGUEZ