



Span 3228/3240

335 731

335731

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

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN DEBERGENTE EMBLANQUECE-  
DOR QUE CONTIENE ACLARADOR OPTICO", a favor de la firma HEN-  
KEL & CIE. GmbH, residente en DUSSELDORF-HOITHAUSEN (Ale-  
mania) Henkelstr. 67

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se sabe que los aclaradores ópticos del tipo  
de los derivados de pirazolina, a diferencia de muchos  
otros agentes de aclaración óptica conocidos, poseen gran  
substantividad para las poliamidas, los polímeros de acri-  
lonitrilo, la lana y la seda y se prestan muy bien, en  
5. consecuencia, para aclarar artículos textiles hechos de  
dichas materias y, preferentemente, los de poliamidas. No  
obstante, si se los introduce en detergentes usuales que  
contengan tensiuros aniónicos o no iónicos, fosfatos con-  
densados y blanqueadores de acción oxidante, se manifiesta

335731



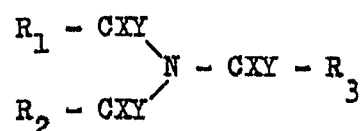
un amarilleo irreversible de los tejidos que va creciendo a medida del número de operaciones de lavado. Dicho amarilleo no puede retrogradarse ni compensarse con agentes de blanqueo conocidos ni con aclaradores ópticos conocidos.

5. Está, pues, comprobado que las propiedades de dichos agentes de aclaración óptica no son plenamente satisfactorias.

Ahora se ha descubierto un detergente blanqueador provisto de agente de aclaración óptica que carece de tales desventajas y que se caracteriza por contener un

10. aclarador óptico perteneciente a la clase de los compuestos pirazolínicos aril-substituídos y por lo menos un compuesto perteneciente a la clase de los ácidos aminopolicarboxílicos y los ácidos aminopolifosfónicos, o respectivamente de sus sales alcalinas o amónicas, de la estructura siguiente:

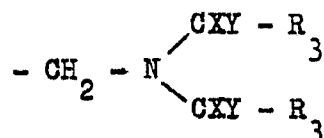
15.



donde

20. X e Y significan un átomo de hidrógeno o un radical alquílico con 1 a 4 átomos de carbono;
- $R_1$  y  $R_2$  significan un grupo  $-COOH$ , un grupo  $-PO_3H_2$  o un grupo de la fórmula

25.



335731



mientras que

$R_3$  significa un grupo  $-COOH$  o un grupo  $-PO_3H_2$ .

5. Por sales amónicas se entienden también las sales de las bases amónicas orgánicas; por ejemplo, las sales de mono-, di- o tri-etanolamina.

10. Los ácidos aminopolicarboxílicos utilizables tanto en forma de ácidos libres como en forma de sus sales alcalinas o amónicas son en particular el, ácido nitrilotriacético y el ácido etilendiamintetraacético, y asimismo, por ejemplo, el ácido hidroxietil-etilendiamintriacético, el ácido 1,2-diaminociclohexantetraacético, el ácido dietilentriaminpentaacético y el ácido trietilentetraminhexaacético. También pueden emplearse mezclas de dichos compuestos.

15. Compuestos preferidos de la clase de los ácidos aminopolifosfónicos son:

20. el ácido (aminotri)-metilénfosfónico,  
el ácido (etilendiamintetra)-metilénfosfónico,  
el ácido (dietilentriaminpenta)-metilénfosfónico,  
el ácido (aminotri)-etilidenfosfónico,  
el ácido (aminotri)-propilidenfosfónico,  
el ácido (aminotri)-isopropilidenfosfónico,  
el ácido (etilendiamintetra)-etilidenfosfónico y  
el ácido (dietilentriaminpenta)-metilénfosfónico.

25. Los ácidos fosfónicos pueden hallarse en forma

335731



de sus sales neutras o ácidas.

Pequeñas cantidades de dichos ácidos o de sus sales bastan ya para atajar considerablemente la indeseable coloración amarilla. Por lo general es suficiente para

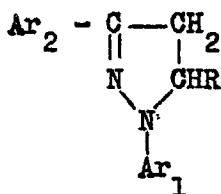
- 5. tal fin menos del 5 % en peso (y preferentemente de 0,1 a 3 % en peso) respecto a la cantidad de detergente.

Si los ácidos aminopolifosfónicos, o respectivamente sus sales, se emplean junto con los ácidos aminopolicarboxílicos, o respectivamente sus sales, de empleo

- 10. preferente, la cantidad total de ambas sustancias, respecto, a la cantidad de detergentes, puede ser de 0,1 a 10 % en peso, y preferentemente de 0,2 a 5 % en peso. La acción de ambas sustancias no está limitada a una determinada relación de mezcla; pero se recomienda que la porción
- 15. de ácidos aminopolifosfónicos respecto a la porción de ácidos aminopolicarboxílicos no sea menor del 1 %.

En calidad de agentes de aclaración óptica entran particularmente en consideración derivados pirazé-  
línicos conocidos ya, de la fórmula:

20.



en la que

R significa un átomo de hidrógeno, un radical al-

335731



quílico o un radical arílico, los cuales pueden eventualmente estar substituídos,

mientras que

5.  $Ar_1$  y  $Ar_2$  significan radicales arílicos, como fenilo, difenilo o naftilo, que pueden llevar otros substituyentes más, como grupos de hidroxilo, de alcoxilo, de hidroxialquilo, de amino, de alquilamino, de acilamino, de carboxilo, de ácido sulfónico o de sulfonamida o átomos de
10. halógeno.

- Se emplean con preferencia las 1,3-diarilpirazolininas en las que R representa un átomo de hidrógeno. Los derivados pirazolínicos se utilizan en cantidad de 0,02 a 2 % en peso, y preferentemente de 0,05 a 0,5 % en peso,
15. respecto a la cantidad de la mezcla de detergentes.

Los detergentes contienen además substancias tensioactivas aniónicas y/o no iónicas. En calidad de substancias aniónicas entran en consideración:

- los jabones alcalinos de ácidos grasos,
- 20. - los productos de condensación de albúmina y ácido graso,
- los sulfatos de alquilo primarios o secundarios,
- los sulfatos de alcanolamida de ácido graso,
- los éteres sulfatados de alquil- o alquilfenol-po-
- 25. liglicol,
- los isetionatos de ácido graso,

335731



- las tauridas de ácido graso,
  - los sulfonatos de alcano,
  - los sulfonatos de olefina,
  - los sulfonatos de alquilbenceno,
5. - las sales de ésteres alfa-sulfosébácicos
- y otros tensiuros conocidos del tipo de los sulfatos o los sulfonatos. Substancias tensioactivas no iónicas apropiadas son, por ejemplo:
- los éteres alquil- y acil-poliglicólicos,
10. - los éteres alquilfenolpoliglicólicos,
- las alcanolamindas de ácido graso y sus productos de etoxilación,
  - los éteres polipropilenglicólicos etoxilados,
  - los aminoóxidos y asimismo
15. - los ésteres de azúcares y ácido graso.

Además de los citados compuestos tensioactivos, o respectivamente de sus mezclas, los detergentes pueden contener las materias de composición y de adición que son usuales, Entre ellas se cuentan los álcalis detergentes,

20. en particular los pirofosfatos, los tripolifosfatos, los tetrapolifosfatos, los metafosfatos, los silicatos, los carbonatos, los bicarbonatos y los boratos de álcalis, lo mismo que los agentes de blanqueo que desprenden oxígeno, como perboratos, perpirofosfatos, percarbonatos y el peróxido de carbamida.

25. También pueden hallarse como componentes de la mezcla sales neutras, como el silicato de magnesio y el sulfato de sodio. Asimismo entran en consideración



335731

- las materias que afectan al poder espumante, como las alcanolamidas de ácido graso o respectivamente las trialquil-melaminas; los agentes que dispersan las impurezas, en particular el glicolato de celulosa; y materias protectoras
5. de la piel y agentes germicidas. Junto a los citados aclaradores de tipo pirazolínico los detergentes pueden contener aún otros emblanquecedores ópticos apropiados para la aclaración de las fibras de celulosa, por ejemplo los del tipo del diaminoestilbeno, de la triacina o del bencimidazol.
- 10.

- Los detergentes pueden hallarse en forma líquida, pastosa o sólida. La adición de los poliácidos provistos de grupos amínicos, o de sus sales, y de los aclaradores ópticos a los detergentes puede efectuarse antes
15. del secado por nebulización, por incorporación a la lechada o también por mixturación ulterior con el polvo desecado.

- Los detergentes de este invento se prestan particularmente para el lavado de tejidos de fibra sintética incoloros o de tonos claros, y preferentemente los
20. que son a base de poliamida o poliacrilonitrilo. Igualmente pueden emplearse con éxito para lavar tejidos mixtos de dichos materiales textiles con materiales de lana, seda, celulosa, celulosa regenerada, seda de acetato, fibras de poliéster, etc.



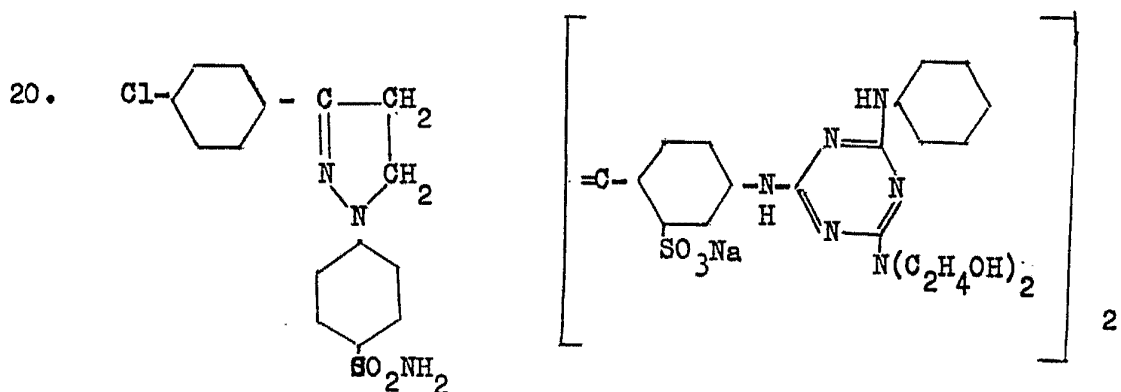
335731

EJEMPLOS

Se empleó un detergente de la composición siguiente:

- 5. 5 % de sulfato sódico de alcohol de grasa de coco
- 5 % de dodecylbencensulfonato sódico
- 5 % de jabón sódico de ácidos grasos de C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>
- 3 % de éter poliglicólico de alcohol oleílico (10 grupos de etilenglicol)
- 40 % de trifosfato pentasódico
- 10. 5 % de silicato sódico (Na<sub>2</sub>O . 3,3 SiO<sub>2</sub>)
- 3 % de silicato magnésico
- 1 % de glicolato sódico de celulosa
- 18 % de tetrahidrato de perborato sódico
- 8 % de agua
- 0,2 % de aclarador del tipo pirazolínico
- 15. 0,1 % de aclarador del tipo diaminoetilbénico
- el resto, sulfato sódico y perfumes.

Los aclaradores tenían la estructura siguiente:





335731

tipo pirazolínico

tipo diaminoestilbénico

Con este detergente se lavaron en recipientes esmaltados, a 60° C y durante 20 minutos, tejidos corrientes en el comercio, a base de fibra de poliamida (PERLON<sup>(R)</sup>, NYLON<sup>(R)</sup> y NYLTEST<sup>(R)</sup>). La concentración del detergente fué de 4,5 g por litro y la relación del baño (kg de ropa por litro de líquido de lavado) de 1:40. El agua corriente empleada presentaba un grado de dureza de 16 (dureza alemana).

- 5.
10. Al cabo de veinte lavados se determinó el grado de blancura de las muestras secadas, valiéndose de un fotómetro ("Elrepho", de la casa CARL ZEISS) y empleando tres filtros de color diferentes para asegurar una distribución espectral semejante a la de la luz diurna. El cálculo del grado de blancura se efectuó según la fórmula
- 15.

$$W = R_y + 3 (R_z - R_x) ,$$

en la que

20.  $R_x$  indica el índice de reflexión medido con el filtro rojo FMX/C
- $R_y$  indica el índice de reflexión medido con el filtro verde FMY/C y
- $R_z$  indica el índice de reflexión medido con el
25. filtro azul FMZ/C.

Como substancia de contraste sirvió el óxido de magnesio,



335731

- con un índice de reflexión de  $R = 100$ . El valor  $W$  obtenido de este modo concuerda ampliamente con la impresión fisiológica de claridad, pues se capta cuantitativamente, en particular, hasta un ligero viso amarillo perceptible claramente con el ojo, viso amarillo que, en la medición fotométrica usada antes, con empleo de un filtro ordinario para luz diurna, no da ninguna disminución medible de la claridad y por lo tanto tampoco ningún valor de medición reproducible.
- 5.
10. En la tabla que sigue se han compendiado los resultados de las muestras designadas con los números 1 a 6 y los valores medios deducidos de los diversos resultados. En las series de ensayos C a F se empleó, en relación al detergente, 0,5 % en peso de la sal tetrasódica del ácido etilendiaminotetraacético (en abreviatura, EDTA) o respectivamente 0,5 % en peso de la sal hexasódica del ácido (aminotri)-metilfosfónico (en abreviatura, ATP). Las discrepancias entre las diversas muestras resultan de las diferencias de material fibroso o respectivamente del grado de blancura inicial de éste, también discrepante. En las series de ensayos B, D y F se añadió aún a la lejía de lavado 0,15mg por litro de iones de Cu en forma de sulfato de cobre.
- 15.
- 20.
25. Mientras el empleo de EDTA o respectivamente de ATP Para muestras que aparecían con blancor puro, y aún la presencia de iones de cobre (series de ensayos D y F ),

335731



ocasionó solamente un descenso de claridad apenas perceptible, las muestras de comparación A y en grado todavía más considerable las B presentaron un intenso viraje hacia el amarillo o respectivamente el pardo amarillento. Con la presencia del aclarador del tipo del diaminoestilbenc se obtuvieron los mismos resultados. Cuando se empleó el mismo detergente sin el aclarador del tipo pirazolínico (serie de ensayos G), el resultado del lavado resultó insatisfactorio.

5.  
  
  
  
  
  
  
  
  
  
10.

Aditivo	mg de Cu por litro	Grado de Blancura W							
		1	2	3	4	5	6	7	8
A) Sin aditivo	-	174	177	168	164	165	165	169	
B) Sin aditivo	0,15	145	136	138	143	140	140	140	
C) 0,5% de EDTA	-	191	194	182	179	181	180	185	
D) 0,5% de EDTA	0,15	185	183	177	175	178	179	180	
E) 0,5% de ATP	-	192	194	185	183	184	183	187	
F) 0,5% de ATP	0,15	190	188	182	180	181	181	184	
G) sin aclarador	-	170	172	168	165	167	71	152	

15.  
  
  
  
  
  
  
  
  
  
20.  
  
  
  
  
  
  
25.

Se repitieron los ensayos empleando, en lugar de la sal del ácido (aminotri)-metilfosfónico, la sal tetrasódica del ácido (etilendiamintetra)-metilfosfónico, así como la sal hexasódica del ácido (aminotri)-etilideno-fosfónico. Los resultados concordaron, dentro de los límites de error, con los resultados de las series de ensayos



335731

E y F.

Cuando se aumentó la cantidad de "ATP" a 1 o respectivamente a 3 % en peso, los resultados de los ensayos no variaron.

5.

En lugar del detergente citado antes, pueden emplearse con el mismo éxito mezclas de la composición siguiente:

10. 3 a 20 % de tensiuros del tipo de los sulfatos y/o de los sulfonatos, como sulfatos de alcohol graso, éteres sulfatados alquil- o alquilfenol-poli-glicólicos, sulfatos de alcanolamida de ácido graso, sulfonatos de alcano, sulfonatos de olefina, sulfonatos de alquilbenceno y sales de ésteres alfa-sulfosebácicos,
15. 1 a 10% de tensiuros no iónicos, como productos de etoxilación de alcoholes grasos, ácidos grasos, amidas de ácido graso y alquilfenoles,
20. 0 a 20% de jabones alcalinos de ácidos grasos,  
0,5 a 3% de glicolato de celulosa,  
20 a 60 % de poliperfosfatos alcalinos, como pirofosfatos, tripolifosfatos, tetrapolifosfatos y metafosfatos,
25. 0 a 30 % de perborato sódico,  
0 a 5 % de silicato magnésico,  
0 a 5 % de silicato sódico,  
0 a 5 % de sustancias protectoras de la piel, agentes



335731

desinfectantes, materias mejoradoras de la espuma o amortiguadoras de la espuma, perfumes, 0,05 a 1 % de aclaradores ópticos del tipo pirazolínico y del tipo diaminoestilbénico,

5. 0,2 a 2 % de ácido nitrilotriacético o etilendiaminotetraacético, o respectivamente de sus sales alcalinas o amónicas,

y además agua, agentes extensores y sales neutras.

10. En la receta que acaba de exponerse, el ácido nitrilotriacético, o respectivamente sus sales alcalinas o amónicas, pueden reemplazarse total o parcialmente por :

0,1 a 3 % de sales sódicas o potásicas, neutras o ácidas, del ácido (dietilentriaminpenta)-metilfosfónico, del ácido (aminotri)-propilidénfosfónico, del ácido (aminotri)-isopropilidénfosfónico, del ácido (etilendiamintetra)-etilidénfosfónico y del ácido (dietilentriaminpenta)-metilfosfónico.

= . =



335731



mientras que

$R_3$  significa un grupo  $-COOH$  o un grupo  $-PO_3H_2$ .

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el contenido de la mezcla de detergentes en compuestos pirazolínicos aril-substituídos es de 0,05 a 0,5 % en peso, y en ácidos aminopolicarboxílicos y sus sales, de 0,1 a 3 % en peso.
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por un contenido de ácido nitrilotriacético o respectivamente de su sal alcalina o amónica.
4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por un contenido de ácido etilendiaminotetraacético o respectivamente de su sal alcalina o amónica.
5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por un contenido de ácido hidroxietil-etilendiaminotriacético o respectivamente de su sal alcalina o amónica.
6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por un contenido de ácido 1,2-diaminociclohexan-tetraacético o respectivamente de su sal alcalina o amónica.
7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por un contenido de ácido dietilentriaminopentaacético o respectivamente de su sal alcalina o amónica.
8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por un contenido de ácido trietilentetraaminohe-xaacético o respectivamente de su sal alcalina o amónica.



335731

9. Procedimiento según la reivindicación 1, ca-  
racterizado en que el contenido de la mezcla de detergentes en  
compuestos pirazolínicos aril-substituídos es de 0,05 a  
0,5 % en peso, y en ácidos aminopolifosfónicos y sus sales,  
5. de 0,1 a 3 % en peso.

10. Procedimiento según la reivindicación 1, ca-  
racterizado por contener mezclas de los ácidos aminopolicar-  
boxílicos y de los ácidos aminopolifosfónicos o respectiva-  
mente sus sales.

10. 11. Procedimiento para preparar un detergente  
emblanqueador que contiene aclarador óptico.

Según se describe y reivindica en la presente me-  
moría descriptiva, que consta de 16 páginas foliadas y es-  
critas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 16 ENE. 1967

D.a.

WAIME ISERN

R. B.

Firmado: JOSÉ RODRIGUEZ