



No. 336.168

336168

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un^a

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: UNILEVER N.V.

RESIDENCIA: Museumpark 1, ROTTERDAM, HOLANDA

ENUNCIADO: " PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE UNA

COMPOSICION DETERGENTE BLANQUEADORA"

Prioridad: Patente británica n.º 4027/66 del 28-1-66

R/G.



Se refiere esta invención a un procedimiento para la fabricación de composiciones detergentes de blanqueo, en particular a composiciones adecuadas para lavar materiales textiles y eliminar manchas de los mismos a temperaturas relativamente bajas.

5

Muchas composiciones detergentes contienen una persal inorgánica, tal como perborato sódico o percarbonato, que aporta propiedades blanqueadoras. Estas persales proporcionan un blanqueo satisfactorio cuando se utiliza la composición en estado de ebullición o próximo a la misma, pero a temperaturas inferiores, por ejemplo a los 50-60°C., su acción es bastante lenta, incluso demasiado lenta para ser realmente efectiva dentro del tiempo normal de blanqueo. Esto es particularmente desventajoso cuando se emplean máquinas que funcionan dentro de estos límites de temperatura.

10

15

Es sabido que ciertos ésteres orgánicos y anhídridos ácidos, tales como los que se obtienen por acilación de fenosulfonatos, tienen la propiedad de mejorar la acción blanqueadora a bajas temperaturas de las persales. Se ha sugerido también la producción de composiciones detergentes blanqueadoras comprensivas de tales ésteres, una persal inorgánica y un detergente orgánico, que es, o bien un detergente jabonoso o bien un detergente no jabonoso, por ejemplo un alquilbencenosulfonato o un alquil-sulfato. En tales composiciones, ha de incorporarse el detergente orgánico en una proporción suficiente para que cuando se utilice la composición efectúe el producto tanto una acción de lavado como de blanqueo.

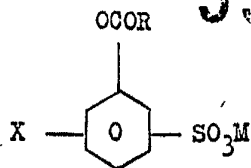
20

25

La invención proporciona una composición detergente blanqueadora que es apropiada para ser empleada a temperaturas relativamente bajas, comprensiva de una mezcla de un perhidrato o una persal inorgánica y un detergente orgánico y un compuesto auxiliar de blanqueo de la fórmula general

30

336 168⁹

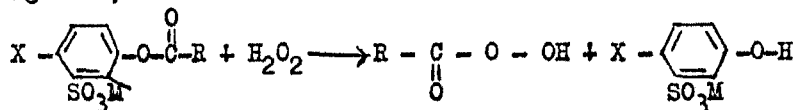


5 donde X es un radical alquilo o acilo de cadena ramificada o recta contentivo de 6-17 átomos de carbono, R es hidrógeno o un radical alquilo que contiene 1-7 átomos de carbono y M es un radical de metal alcalino, amonio o amonio sustituido.

10 Por el término "persal" entendemos un compuesto, más exactamente denominado peroxihidrato, contentivo de peróxido de hidrógeno de cristalización, liberado cuando se disuelve la sustancia en agua. Son persales apropiadas para ser combinadas con el compuesto orgánico conforme a la invención, por ejemplo: perboratos de metales alcalinos, percarbonatos, perpirofosfatos, persilicatos, y también el ureaperóxido.

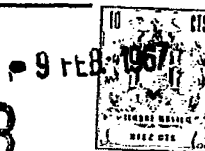
15 Se ha comprobado que los compuestos según la invención no sólo mejoran la acción blanqueadora de las persales a bajas temperaturas, sino que poseen además propiedades detergentes y emulsionantes comparables al alquilbencenosulfonato, y que, por ende, son activos como detergentes, poseyendo una simultánea actividad precursora de perácido.

20 Durante la reacción de perhidrólisis, el compuesto según nuestra invención forma ácido percarboxílico y el fenolsulfonato respectivo a temperatura relativamente baja, de cuyos productos el primero, a diferencia del perborato sódico o H₂O₂ tiene una eficaz actividad de blanqueo a baja temperatura y el segundo posee propiedades detergentes, a saber:



30 También se ha hallado que la solubilidad y, por ende,

- 4 - 336168



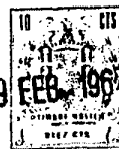
la actividad precursora de los nuevos compuestos según la invención, decrecen al aumentar la longitud de cadena del radical X de alquilo o acilo.

5 Por otra parte, aumenta la eficacia de lavado al aumentar la longitud de cadena del grupo X alquilo o acilo.

10 Son compuestos adecuados que proporcionan una acción satisfactoria aquéllos en los que el grupo X alquilo o acilo contiene 6-17 átomos de carbono. Los compuestos en los que $X > C_{17}H_{35}$ ó $C_{16}H_{33}CO$ son casi o completamente insolubles en agua; los compuestos en los que $X < C_6H_{13}$ ó $C_5H_{11}CO$ poseen una eficacia débil de lavado. Los compuestos preferidos son aquéllos en los que X es un radical alquilo o acilo de cadena ramificada o recta, contentivo de 8-14 átomos de carbono.

15 Se ha comprobado asimismo que los nuevos compuestos en los que el radical X del núcleo benceno está en para-posición respecto al grupo $ROC-O$ son particularmente efectivos. Evidentemente, en los compuestos en los que el radical X se halla en ortoposición respecto al grupo $ROC-O$, la perhidrólisis del grupo acilo es impedida por el radical X en la orto-posición, lo que se basa probablemente en el impedimento estérico. A ello contribuye el hecho de que los o-alquil-fenilsulfonatos correspondientes son siempre más difíciles de acetilar que los correspondientes p-isómeros.

20 Si bien es sabido que los ácidos percarboxílicos en general son agentes blanqueadores eficaces a temperaturas inferiores, se ha comprobado que sólo se obtienen los resultados óptimos a partir de aquellos compuestos que en la perhidrólisis liberan desde el ácido per-
25 fórmico al ácido percaprílico, es decir, a partir de aquellos compuestos en los que R es H o un radical alquilo que posea 1-7 átomos de carbono. Los compuestos preferidos son aquellos en los que R es un grupo
30 CH_3 , es decir, acetoxi-alquibencenosulfonatos o acetoxi-acilbenceno-



5 sulfonatos o acetoxi-acilbencenosulfonatos, por ser fáciles de preparar. Pueden efectuarse mediante sulfonación de un alquil- o acilfenol, ya sea con óleum (ácido sulfúrico fumante), SO_3 o ácido sulfúrico concentrado, y acetilando el sulfonato con acetilcloruro o anhídrido acético. El alquilfenol puede ser un alquilfenol disponible en el mercado, por ejemplo nonilfenol, octilfenol, etc., o bien puede prepararse a partir del fenol mediante acilación y reajuste de Fries hasta llegar al acilfenol, seguido de reducción. Pueden obtenerse acetoxi-acilbenceno-sulfonatos omitiendo la fase de reducción.

10 Los nuevos compuestos, cuando se combinan con, por ejemplo, una persal inorgánica, tal como un perborato sódico, forman composiciones detergentes blanqueadoras, adecuadas para blanquear y limpiar a temperaturas relativamente bajas, por ejemplo de 40-60°C., así como a temperaturas más elevadas.

15 Puede aplicarse asimismo la invención para componer baños como los utilizados para el tratamiento de textiles, para licores de lavado, tales como los que se utilizan en la lavandería comercial o en la colada doméstica. Las composiciones detergentes y blanqueadoras sólidas pueden contener, además de una persal y del compuesto conforme a la invención, sales inertes y agentes alcalinos. Puede añadirse también, aunque no es necesario, una cantidad adicional de detergente orgánico, que puede ser jabón y/o un detergente no jabonoso orgánico del tipo aniónico y/o no iónico.

20 La ventaja de las composiciones detergentes blanqueadoras conforme a la invención sobre las composiciones que contienen simples ésteres como mejoradores del blanqueo, estriba en que el compuesto de nuestra invención reemplaza parcial o completamente el uso de sustancias detergentes orgánicas, lo que significa un mayor espacio disponible para otros ingredientes. Además, los productos de perhidrólisis
25 procedentes del compuesto de la invención son, ambos, sustancias vá-

30



lidas, a diferencia de las obtenidas por perhidrólisis de los ésteres orgánicos conocidos, en los que la parte alcohólica es un subproducto más o menos inactivo.

5

Las composiciones detergentes blanqueadoras según la invención contendrán de preferencia una o más sustancias alcalinas, en proporciones tales que composiciones similares no contentivas de los nuevos compuestos darán un valor pH dentro de los límites de 9-11 cuando se disuelven a la concentración de blanqueo deseada. Son materiales alcalinos apropiados, por ejemplo los carbonatos de metales alcalinos, los fosfatos (incluidos los ortofosfatos y los fosfatos condensados solubles en agua, tales como los trifosfatos y los pirofosfatos) y los silicatos.

10

15

20

Las composiciones según la invención pueden contener también cualquiera de los aditivos ordinarios presentes en las composiciones detergentes. Podemos mencionar como tales los estructuradores suplementarios, las sales inertes y materiales orgánicos tales como sulfatos de metales alcalinos, cloruros, carboximetilcelulosa, agentes fluorescentes y compuestos germicidas. Las composiciones no deben contener agua en estado y cantidad suficientes para permitir una apreciable reacción química entre los componentes antes de la utilización.

25

La proporción de la persal respecto al nuevo compuesto orgánico que puede hallarse presente en las composiciones conforme a la invención dependerán del tiempo y de la temperatura del lavado y del blanqueado, del grado de blanqueo requerido y de la concentración de la solución de lavado y de blanqueo.

30

En particular, se prefiere utilizar un ligero exceso de persal, pero por lo menos se requiere una proporción equimolar de persal respecto al detergente orgánico y al compuesto cooperador de blanqueo utilizados.

Es conveniente medir la actividad del precursor del com-



puesto según nuestra invención en términos de rendimiento de perácido.

La actividad de diversos compuestos orgánicos según nuestra invención aparece en los siguientes Ejemplos 1 al 7.

5 La determinación está basada en la proporción yodométrica de la cantidad de ácido peracético que se forma en una solución acuosa a 20°C a partir del precursor y del peróxido de hidrógeno (como Na-perborato). La determinación de la proporción se lleva a efecto a 0°C. después de varios períodos de tiempo. A esta baja temperatura, sólo se dosifica el perácido presente, y no el peróxido de hidrógeno, del que

10 se halla presente un exceso. Como se efectúa la perhidrólisis en un medio alcalino, el perácido formado se descompone durante su formación. Por consiguiente, se halla un máximo en la formación de perácido en función de tiempo; este máximo se considera como medida de la actividad del precursor correspondiente al compuesto en cuestión.

15 Ejemplo 1

	Rendimiento máx. de perácido %	Máximo después de .. (min.)	Solubilidad 20°C pH 8-9
20 2-acetoxi-5-hexil- bencenosulfonato sódico	43	5	buena

Ejemplo 2

	Rendimiento máx. de perácido %	Máximo después de.. (min.)	Solubilidad 20°C pH 8-9
25 2-acetoxi-5-isooctil- bencenosulfonato sódico	60	30	buena

30

336168

- 9



Ejemplo 3

5

Rendimiento máx. de perácido %	Máximo después de.. (min.)	Solubilidad 20°C pH 3-9
2-acetoxi-5-nonil- bencenosulfonato sódico	45	7 buena

Ejemplo 4

10

Rendimiento máx. de perácido %	Máximo después de.. (min.)	Solubilidad 20°C pH 8-9
4-acetoxi-3-dodecil- bencenosulfonato sódico	13	20 buena

15

Ejemplo 5

20

Rendimiento máx. de perácido %	Máximo después de.. (min.)	Solubilidad 20°C pH 8-9
	26	90 buena

Este aparente y relativamente bajo rendimiento es causado en parte por la descomposición del perácido formado en medio alcalino durante el largo tiempo de reacción.

Ejemplo 6

25

La actividad del 2-acetoxi-5-caproilbencenosulfonato sódico se determinó por el mismo método que se ha descrito más arriba.

El rendimiento máximo de ácido peracético fue de 39 %, reduciéndose después de 10 minutos. Se halló que el compuesto presentaba una buena solubilidad a los 20°C.

30

Ejemplo 7



Se determinó asimismo la actividad del 2-acetoxi-5-laurilbencenosulfonato sódico y el rendimiento máximo de ácido peracético hallado fue del 65 % después de 10 minutos.

5

Se halló que el compuesto presentaba una buena solubilidad a los 20°C.

10

Los Ejemplos que quedan expuestos muestran claramente que los compuestos en los que el grupo alquilo está en posición "orto" respecto al grupo acetoxi tienen una actividad menor que los correspondientes para-isómeros. Es de hacer notar que los ensayos que anteceder se realizaron a 20°C y es evidente que al aumentarse la temperatura, por ejemplo a 40-60°C, se ha llegado al máximo rendimiento de perácido después de un tiempo más breve, aumentando asimismo la solubilidad de los compuestos.

Ejemplo 8

15

Se tomaron 63 partes de un polvo detergente base desecado por rociado, que contenía los siguientes materiales en partes en peso:

20

Dodecibencenosulfonato sódico	17,5
Eter de alquilfenol-poliglicol	5,8
Monoetanolamida de laurilo	1,7
Carboximetilcelulosa sódica	1,2
Trifosfato pentasódico	30,0
Pirofosfato tetrasódico	11,0
Silicato-anhidro alcalino-sódico	8,0
Sulfato sódico	12,8
Agua	12,0

25

y se le añadieron 11 partes de perborato-tetrahidrato sódico y 26 partes de 2-acetoxi-5-nonilbencenosulfonato sódico efectuándose una mixtura a fondo.

30

Se tomaron muestras manchadas de negro "immedial black" y se lavaron tres veces con una solución contentiva de 5,75 g/l de la



citada composición durante 10 minutos a una temperatura de 60°C. con un tiempo de calentamiento de 20 minutos. Al comparar con los resultados obtenidos con la mencionada composición sin 2-acetoxi-5-nonil-bencenosulfonato sódico se observó un aumento de 5 en el grado de blanqueamiento, siendo 20 y 25 respectivamente.

Se preparó el 2-acetoxi-5-nonil-bencenosulfonato sódico como sigue:

Se agitó una mezcla de 94,7 g. (0,43 mol) de nonilfenol comercial y 48,5 g. (0,475 mol) de ácido sulfúrico al 96 %, durante 5 horas a 60-65°C. Después de una neutralización con una solución de hidróxido de sodio al 10 %, y de extracción con éter del nonilfenol no convertido y evaporación hasta la desecación de la solución de sulfonato, se aisló el sulfonato mediante extracción del residuo de la evaporación con etanol hirviente.

Se agitó una mezcla de 40 g. de sulfonato cristalizado y 160 ml. de anhídrido acético, a 125°C. durante 2 horas y se evaporó después bajo vacío el exceso de anhídrido acético, a lo que siguió una evaporación extractiva secuencial con éter y tetracloruro de carbono.

Ejemplo 9

Las propiedades de lavado del 2-acetoxi-5-nonilbencenosulfonato sódico fueron comparadas con las del dodecylbenceno-sulfonato sódico utilizando las siguientes composiciones:

Alquilbencenosulfonato y 2-acetoxi-5-nonil-bencenosulfonato sódico, respectivamente	24 partes
Carboximetilcelulosa sódica	1 parte
Tripolifosfato pentasódico	35 partes
Silicato sódico anhidro-aloalino	6 partes

Se llevarón a efecto pruebas de lavado en una máquina lavadora de laboratorio, a una dosis de 3 g/l. Se lavaron muestras de al-



godón manchadas con negro de carbón, utilizando un baño de una proporción de 1:50 a temperaturas de 60 y 95°C. respectivamente durante 30 minutos por lavado. Después de tres lavados, se midieron los siguientes grados de blancura:

5		<u>Grado de blancura.</u>	
		<u>a 60°C.</u>	<u>a 95°C.</u>
	Composición con alquilbencenosulfonato	34	38
10	Composición con 2-acetoxi-5-nonil-bencenosulfonato sódico	32	35

Ejemplo 10

Se repitieron los mismos ensayos de lavado descritos en el Ejemplo 9, pero a una dosis de 5 g/l.

Se obtuvieron los resultados siguientes:

15		<u>Grado de blancura</u>	
		<u>a 60°C.</u>	<u>a 95°C.</u>
	Composición con alquilbencenosulfonato	33	40
20	Composición con 2-acetoxi-5-nonil-bencenosulfonato	36	42

En los Ejemplos 8, 9 y 10 aquí expuestos, todos los grados de blancura se midieron en el fotómetro Spindler & Hoyer, utilizando un filtro azul.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes

25

30

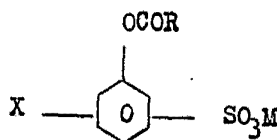
336168



REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de una composición
 detergente blanqueadora, caracterizado por el hecho de efectuarse una
 mezcla de una persal, de preferencia una persal inorgánica, y un compues
 to orgánico de la fórmula general

5



donde X es un radical alquilo o acilo de cadena ramificada o recta con-
 tentivo de 6-17 átomos de carbono, R es hidrógeno o un radical alquilo
 que contiene 1-7 átomos de carbono, y M es un radical de metal alcalino,
 de amonio o amonio-sustituido.

10

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado
 por el hecho de que el compuesto orgánico empleado es un 2-acetoxi-5-
 alquilbencenosulfonato.

15

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o la reivin-
 dicación 2, caracterizado por el hecho de incorporarse una sustancia or-
 gánica detergente ordinaria.

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones
 que anteceden, caracterizado por el hecho de que se añade a la mezcla
 un material alcalino.

20

5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones
 que anteceden, caracterizado por el hecho de que la razón molar de la
 persal respecto al compuesto orgánico en la mezcla es de por lo menos
 1:1.

25

6. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de
 recaer la Patente de Invención que se solicita, "PROCEDIMIENTO PARA LA
 FABRICACION DE UNA COMPOSICION DETERGENTE BLANQUEADORA"

30

336168



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

Madrid, 27 de Enero de 1.967

BERNARDO UNGRIA
P.P.

5

10

15

20

25

30