

3619



28 DIC. 1968

PATENTE DE INVENCION

Span 3440.

SECCION TECNICA
REGISTRACION S.R.C.
N.º E C 09
CLASE K

## Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para activar la acción de los per-  
-compuestos a baja temperatura"

- - - - -

*Solicitante:*

HENKEL & CIE. GMBH., entidad alemana, residente en  
Henkelstrasse 67, 4000 Düsseldorf-Holthausen,  
Alemania.

- - - - -

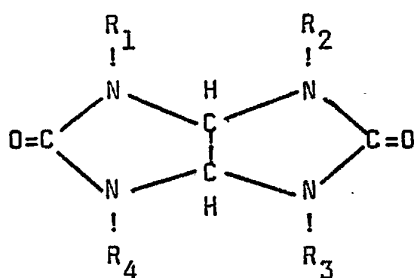
Las soluciones acuosas de los per-compues  
tos inorgánicos, especialmente el peróxido de hidró  
geno o los perboratos, se emplean desde hace tiempo  
como agentes de oxidación y blanqueo para los más  
5. variados materiales. Sin embargo, el oxígeno activo



solamente actúa a una velocidad suficiente para fines prácticos a temperaturas por encima de 70°C y preferentemente en la zona de 80 a 100°C, de manera que éstos agentes blanqueadores no se pueden emplear para materiales sensibles a la temperatura en los que, teniendo en consideración el material a blanquear, se ha de trabajar a temperaturas relativamente bajas.

10. La invención se refiere al empleo de determinadas sustancias orgánicas como activadores para los per-compuestos con lo cual la temperatura mínima necesaria para un blanqueo y oxidación prácticamente eficaces disminuye y/o se acelera el proceso de oxidación.

15. Las sustancias, a emplear según la presente invención, como activadores para los per-compuestos, son glicolurilos acilados de la siguiente fórmula



30. en la que como mínimo dos de los restos R<sub>1</sub> a R<sub>4</sub> significan restos acilo que contienen de 2 a 8 átomos de carbono, mientras los otros restos representan átomos de hidrógeno y/o restos de alquilo o arilo



con 1 a 8 átomos de carbono y/o restos de acilo con 2 a 8 átomos de carbono. Los restos acíclicos presentes en una molécula pueden ser iguales o distintos; preferentemente se emplean los glicolurilos tetraacilados con los restos C<sub>2-4</sub>-acilo, iguales.

5.

Como restos acilo se pueden mencionar, por ejemplo, el resto acetilo, propionilo, butirilo, nitriloacetilo, monocloroacetilo, dicloroacetilo o tricloroacetilo así como los restos benzoilo o toluilo en caso dado sustituidos por radicales nitro o átomos de halógeno.

10.

También son adecuados los restos benzoilo sustituidos por radicales metoxilo o nitrilo.

15.

El tetraacetil-glicolurilo y su preparación son conocidos; éste se obtiene mediante acetilación del glicolurilo con anhídrido acético. En forma análoga se puede obtener el resto de los glicolurilos acilados mediante reacción del glicolurilo con anhídridos carboxílicos, cloro carboxílicos o ésteres carboxílicos. Independientemente del tetraacetil-glicolurilo se trata, en los activadores a emplear según la presente invención, de nuevos productos químicos.

20.

25.

Entre los peróxidos a activar el peróxido de hidrógeno tiene prácticamente la mayor importancia. Se puede emplear como tal pero también en forma de sus peroxihidratos, en la mayoría de los casos sólidos o productos de adosamiento a compuestos orgánicos e inorgánicos. Entre éstos últimos se pueden citar por ejemplo los productos de adosamiento

30.



- del peróxido de hidrógeno a úrea o melamina; entre los peroxihidratos se pueden citar, por ejemplo, los perboratos, per-orto-, per-piro-, per-polifosfatos, per-carbonatos y per-silicatos. Los activadores según la presente invención se pueden emplear, sin embargo, también junto con perácidos auténticos, tales como, por ejemplo, el ácido de Caro (ácido peroximonosulfúrico  $H_2SO_5$ ) o el ácido peroxidisulfúrico ( $H_2S_2O_8$ ) o bien sus sales.
- 5.
10. Cada resto acilo existente en el activador puede activar un átomo de oxígeno activo en el per-compuesto empleado; para una activación completa del oxígeno activo empleado se deben utilizar teóricamente el activador y el peroxi-compuesto en cantidades equivalente. En muchos casos prácticos se logra sin embargo, ya con cantidades de activador considerablemente inferiores, efectos satisfactorios, mientras que, por otra parte, también se puede emplear el activador en excesos relativamente grandes; por lo general ascenderá la cantidad de activador empleado a 0,5 hasta 6, preferentemente 2 hasta 4 restos de acilo por átomo de oxígeno activo.
- 15.
- 20.
25. La aceleración del proceso de blanqueo o bien de oxidación se presenta ya tanto a temperaturas bajas, en la zona de 20 hasta 70° y preferentemente de 30° hasta 60°C, así como también al sobrepasarse éste límite de temperatura pudiéndose llegar hasta los 95°C. Según el problema que se haya de solucionar se tiene la posibilidad de disminuir,
30. con el empleo de los activadores según la presente



- invención, o bién la temperatura de tratamiento y/o acortar la duración del tratamiento si se mantiene la temperatura igual. Finalmente se puede combinar también un blanqueo a una temperatura baja y a una temperatura alta en un mismo proceso de trabajo. En tales casos puede ser conveniente emplear el activador en cantidades en defecto; se activa entonces a baja temperatura solamente una parte del oxígeno activo existente; el resto está disponible para el blanqueo a temperaturas más elevadas. Las condiciones a mantener al trabajar con el activador según la presente invención, tales como, por ejemplo, la concentración del peróxido, la temperatura, el valor del pH y la duración del tratamiento, dependen esencialmente de la sustancia a oxidar o bién a blanquear y, en caso dado, el material vehículo sobre o en el cual se encuentra la sustancia a blanquear. Los líquidos de oxidación o bién de blanqueo acuosos pueden contener entre 20 y 500, y preferentemente entre 50 y 250 mg/l de oxígeno activo y tener un pH de 2 a 12, aproximadamente, preferentemente entre 7 y 11,5 y en especial entre 8 y 10,5.

- Los activadores, según la presente invención, se pueden emplear en sustitución de los peróxido-compuestos, especialmente peróxido de hidrógeno o perborato como agentes de oxidación o bién de blanqueo. Esto es válido, por ejemplo, para el blanqueo de aceites, grasas y lavado, en el tratamiento cosmético del cabello y de la piel, en la desinfección o esterelización, en la pasivización de superficies



de aluminio u otras superficies de metal ligero y, ante todo, para el blanqueo de materiales de fibras de toda clase.

- El pH conveniente se ajusta mediante adición de sustancias de reacción ácida, neutra o alcalina, eventualmente de soluciones tampón, ante todo de los aditivos que hasta ahora se han empleado también en un tratamiento correspondiente hasta ahora usual. Entre éstos se encuentran las sustancias de actividad tensio-superficial que sirven en muchos casos para reducir la tensión de la superficie del líquido acuoso de oxidación de blanqueo, tal como por ejemplo, el jabón o las sustancias activas de lavado sintéticas conocidas de naturaleza aniónica, no iónica, iónica gemela o catiónica. Si se trabaja en la zona alcalina entonces se pueden agregar sustancias alcalinas así como formadores de complejos inorgánicos u orgánicos, especialmente para ligar los llamados formadores de durezas del agua o eventualmente metales pesados existentes, adecuados para la formación de complejos.

#### EJEMPLO 1

Preparación de 1,3,4,6-tetraacetil-glicolurilo.

- Una suspensión de 100 g de glicolurilo en 1,5 litros de anhídrido acético se hierve bajo reflujo, y agitación, hasta que el glicolurilo se ha disuelto totalmente. Después de separar por destilación el anhídrido acético en exceso y el ácido acético formado durante la reacción queda, como residuo, el tetraacetil-glicolurilo en bruto; éste se



1968

puede emplear sin ulterior elaboración; si se desea se puede purificar mediante recristalización, por ejemplo, en la forma siguiente:

- El tetraacetil-glicolurilo en bruto se re
5. coge en un poco de metanol y el disolvente se aspira del residuo que ha quedado sin disolver. El residuo se recristaliza en una mezcla de 4 partes en volumen de metanol y 1 parte en volumen de acetato de etilo; se obtienen así 150 g (52,8 % de la teoría)
10. de tetraacetil-glicolurilo, cuyo punto de fusión está comprendido entre 233 y 240°C; el punto de fusión se encuentra, según las indicaciones en la literatura, entre 236 y 238°C.

- Como se aprecia los datos de análisis calculados concuerdan bien, para la composición
- 15.

$C_{12}H_{14}N_4O_6$ , con los encontrados:

Calculado: C = 46,40 %; H = 4,52 %; N = 18,05 %

Encontrado: C = 46,36 %; H = 4,97 %; N = 18,12 %

- Además el espectro infrarrojo y la NMR (resonancia magnética nuclear), muestra las bandas características para el tetraacetil-glicolurilo.
- 20.

#### EJEMPLO 2

- En la forma análoga se obtienen, mediante acilación de 100 g de glicolurilo en 1,5 litros de anhídrido propiónico y recristalización del producto de reacción en isopropanol, 82 g de tetrapropionil-glicolurilo cuyo punto de fusión está comprendido entre 144 y 146°C, lo que corresponde a un rendimiento teórico del 31,5 %. Los datos de análisis hallados concuerdan bien con los calculados para la
- 25.
- 30.



composición  $C_{16}H_{22}N_4O_6$ :

Calculado: C = 52,50 %; H = 6,06 %; N = 15,32 %

Encontrado: C = 52,64 %; H = 6,19 %; N = 15,61 %

- Además el peso molecular de 358,7, encontrado osmométricamente en acetona, concuerda satisfactoriamente con el calculado (366,38). El espectro infrarrojo y la NMR muestran las bandas características a esperar para el tetrapropionil-glicolurilo.
- 5.

EJEMPLOS 3 y 4

10. La utilidad de los activadores según la presente invención se demostró mediante los siguientes ensayos:

- Soluciones que contenían 0,615 g de  $NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3 H_2O$  (4 mmol) y 2,5 g de  $Na_4P_2O_7 \cdot 10 H_2O$  por litros se calentaron, después de agregar 4 mmol de activador a 45° o bien 60°C y durante todo el ensayo se mantuvo bajo agitación la temperatura indicada. En periodos determinados se extrajeron con la pipeta 100 cc que se vertieron inmediatamente sobre una mezcla de 250 g de hielo y 15 cc de ácido acético glacial y a continuación se tituló mediante adición de unos 0,35 g de yoduro potásico con solución de tiosulfato sódico 0,1 N y almidón como indicador.
- 15.
- 20.

- Bajo las condiciones de ensayo indicadas se consume con una activación al 100 % del peroxi-compuesto empleado 8,0 cc de solución de tiosulfato. En las tablas se indica tanto el consumo en tiosulfato como también el porcentaje de la cantidad del peroxi-compuesto activado.
- 25.

- 30.



Tabla para el ejemplo 3:

Activación de perborato con tetraacetil-glicolurilo

=====

Toma de pruebas después de X minutos	Activación lograda			
	a 45°C		a 60°C	
	ml Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,1N	% O activado	ml Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,1N	% O activado
x = 1	6,80	85,0	7,17	89,8
5	6,71	84,0	6,67	83,5
10	6,65	83,0	5,82	72,7
15	6,55	82,0	5,30	66,2
30	6,39	79,8	3,66	45,7
45	5,99	75,9	2,61	32,6
60	5,57	69,7	1,38	17,3

=====

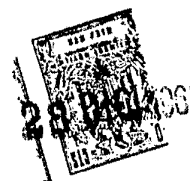


Tabla para el ejemplo 4:

Activación de perborato con tetrapropionil-glicoluri  
lo.

=====

Toma de prue bas después de X minutos	Activación lograda			
	a 45°C		a 60°C	
	ml Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,1N	% O activado	ml Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,1N	% O activado
x = 1	2,33	29,2	4,33	54,2
5	6,07	76,0	6,11	76,5
10	6,06	75,8	5,75	71,8
15	5,78	72,2	5,07	63,4
30	5,31	66,5	4,28	53,5
45	5,06	63,4	3,42	42,7
60	4,82	60,2	2,79	34,9

=====

28 DIC. 1961



5. Como se aprecia se logra, al emplear el tetraacetil-glicolurilo, ya después de una duración del ensayo de 1 minuto al máximo grado de activación que, dependiendo de la temperatura seleccionada, se mantiene practicamente durante un cierto periodo de tiempo. El ulterior descenso de los valores se debe al ácido peracético que se forma primariamente.

10. En el tetrapropionil-glicolurilo aumenta la cantidad del oxígeno activado más lentamente; en cambio la cantidad de oxígeno activo existente después de 60 minutos a 60°C es superior que con el tetraacetil-glicolurilo. Los productos se diferencian por lo tanto en el desarrollo temporal de la activación y se tiene la posibilidad de seleccionar un activador cuyo efecto esté optimamente adaptado al proceso de blanqueo o de oxidación de cada caso.

EJEMPLO 5)

20. Para el aclarado del cabello, para el teñido del cabello con ayuda de colorantes oxidantes y para el ulterior tratamiento oxidante de los cabellos después de su deformación bajo los efectos de tiocompuestos reductores (procedimiento de permanente en frío) se emplean por lo general soluciones acuosas que contienen entre 10 y 200 g/l de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Si este tratamiento se efectúa después de agregar entre 20 y 500 g/l de tetraacetil-glicolurilo se observa un refuerzo considerable del efecto oxidante del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de manera que, si se desea, se puede trabajar 25. también con concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> más reducidas. 30.

28 DIC 1968



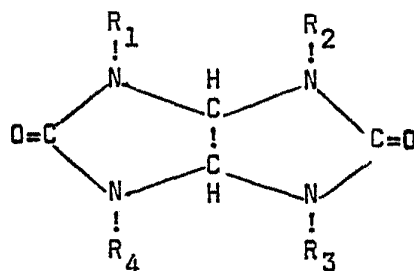
- 12 -

- N O T A -

5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Alemania con fecha 30 de diciembre de 1967 y bajo el número H 64.923 IVd/12p; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA ACTIVAR LA ACCION DE LOS PER-COMPUESTOS A BAJA TEMPERATURA"; caracterizándose por lo siguiente:

10. 1ª.- Procedimiento para activar la acción de los per-compuestos a baja temperatura, caracterizado porque comprende adicionar a las disoluciones acuosas de los per-compuestos de acción blanqueadora y/o oxidante, con un contenido del 20 hasta 500, preferentemente 50 hasta 250 mg/l de oxígeno activo y un valor pH de 2-12, preferentemente 8 hasta 10,5, como activador un glicolurilo de fórmula general:

20.  
25.  
30.



28 DIC. 1968



en la que como mínimo, dos de los restos  $R_1$  a  $R_4$  significan restos acilo que contienen de 2 a 8 átomos de carbono, mientras que los demás restos significan átomos de hidrógeno y/o restos alquilo y/o arilo que contienen de 1 a 8 átomos de carbono y/o restos acilo que contienen de 2 a 8 átomos de carbono.

5.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque los restos  $R_1$  hasta  $R_4$  son  $C_{2-4}$ -acilos iguales.

10.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se adiciona tanto glicolurilo de manera que por un átomo de oxígeno activo correspondan entre 0,5 a 6, y preferentemente de 2 a 4 restos acilo.

15.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como activador se adiciona tetraacetil-, tetrapropionil- ó tetrabenzoilglicolurilo.

20.

5ª.- Procedimiento para activar la acción de los per-compuestos a baja temperatura; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

25.

Esta Memoria consta de 13 hojas escritas a máquina por una sola cara.

28 DIC. 1968

Madrid,

HENKEL & CIE. GMBH.

J. GOMEZ LACORTA Y MORALES  
p.º representante