

372672

PATENTE DE INVENCION

Span. 3722

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C-11</u>
SUBCLASE <u>D</u>

372672



18 OCT.

# Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE AGENTES DE LAVADO QUE CONTIENEN COMO MINIMO UN BLANQUEADOR OPTICO.

=====

*Solicitante:* HENKEL & CIE. GMBH., entidad alemana, residente en: Henkelstrasse 67, 4000 Düsseldorf, Alemania.

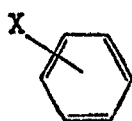
=====



372672

Es sabido que los textiles a base de poliéster se pueden blanquear ópticamente solo en forma muy imperfecta ya que también los tipos de blanqueadores desarrollados especialmente para los poliésteres penetran relativamente mal en la fibra. Sí los blanqueadores de poliéster se agregan, además, a los agentes de lavado usuales entonces solamente se presenta un blanqueo muy reducido, ya que los compuestos en la lejía de lavado penetran mas en la fibra. Por lo tanto un amarilleamiento progresivo con el tiempo de la fibra de poliéster no se puede compensar, como es posible sin más en otras clases de fibras, mediante un tratamiento de lavado o bien de blanqueo.

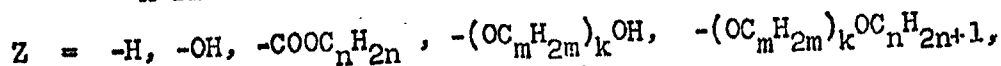
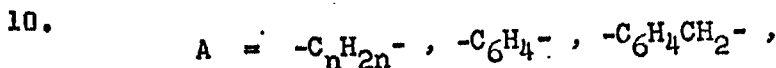
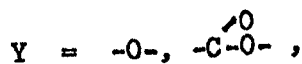
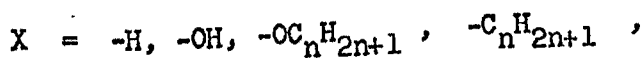
Este problema se soluciona por la invención explicada a continuación. El objeto de la invención son agentes de lavado conteniendo como mínimo un blanqueador óptico adecuado para poliésteres, de la clase de los benzoxazoles sustituidos, bencimidazoles y cumarinas, así como del cianantraceno, además, como mínimo una materia prima detergente orgánica de la clase de los compuestos no iónicos, aniónicos y zwitteriónicos, tensioactivos, caracterizados porque contienen como mínimo un compuesto de la clase de los éteres y ésteres aromáticos según la fórmula siguiente:



372672

-Y-A-Z,

5. en la que los símbolos tienen los siguientes significados:



n = 1 hasta 5, preferentemente 1 hasta 3

15. m = 2 hasta 4

k = 1 hasta 3.

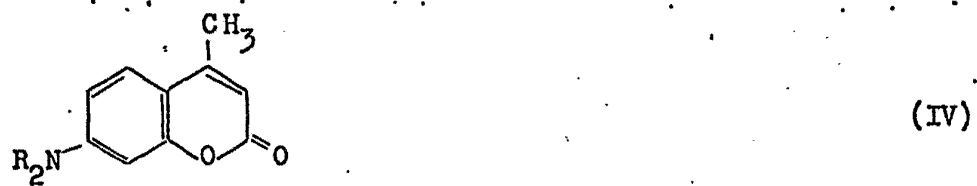
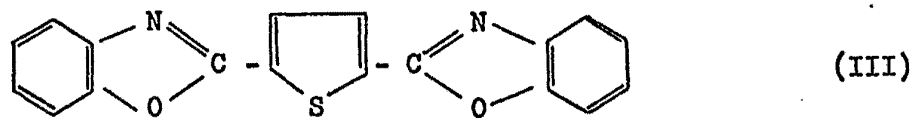
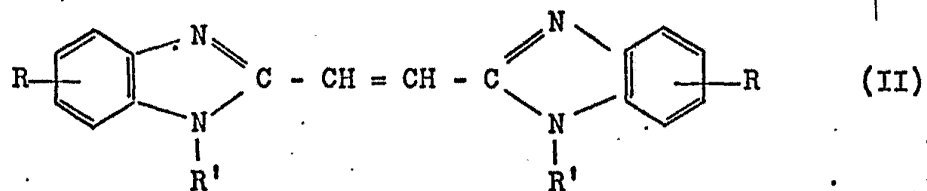
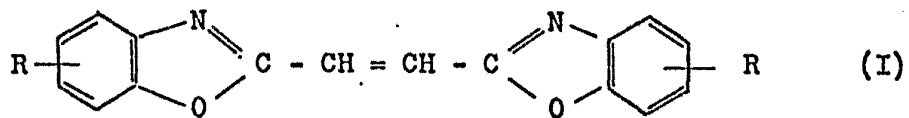
20. Los agentes de lavado contendrán los blanqueadores ópticos, adecuados para las fibras de poliéster, es un 0,01 hasta un 1 % en peso, preferentemente en un 0,02 hasta un 0,5 % en peso, las materias primas detergentes tensioactivas en un 1 hasta un 50 % en peso, preferentemente en un 10 hasta un 40 % en peso, y los ésteres y éteres aromáticos en un 1 hasta un 50 % en peso, preferentemente en un 2 hasta un 30 % en peso, cada vez referido a las mezclas anhidro o bien  
25. libras de disolventes.

372672

-4-



Los blanqueadores ópticos adecuados muestran, por ejemplo, las siguientes fórmulas de estructura:



372672

-5-



donde R y R' significan hidrógeno o restos alquilo inferior.

La invención no está sin embargo limitada a las estructuras arriba indicadas, más bien se pueden emplear todos los blanqueadores conocidos que penetran en las fibras de poliéster.

5. Eteres aromáticos adecuados son, por ejemplo, el feniletiléter, el fenilbutiléter, el difeniléter, así como sus derivados metílicos, dimetílicos y metoxílicos.
10. Esteres adecuados son el benzoato y el salicilato de alcoholes monovalentes, conteniendo 1 hasta 5 átomos de carbono, o bien del fenol o del alcohol bencílico, además, los metil- y etiléteres, de los mencionados salicilatos, además, los productos de reacción
15. del ácido benzóico o bien ácido salicílico con 1 hasta 2 moles de óxido etilénico, o bien 1 hasta 4 moles de óxido propilénico ú óxido butilénico, así como los metil- y etiléteres de estos productos de reacción, además, el 2-fenoxiacetato, así como el 3-fenoxipropionato
20. de alcoholes alifáticos, monovalentes, conteniendo 1 hasta 5 átomos de carbono, o bien del fenol o del alcohol bencílico.

- Los éteres y ésteres aromáticos deberan ser incoloros e insolubles en agua, por lo que los éteres
25. y ésteres, obtenidos por la reacción de fenoles ó áci-

372672

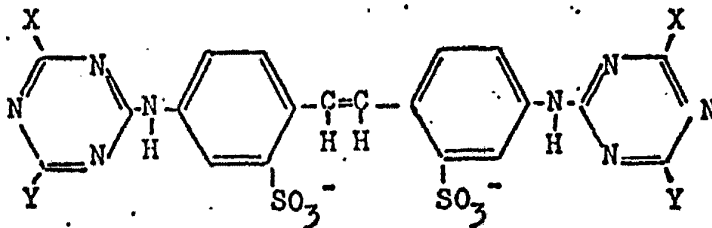


-6-

5. dos carboxílicos aromáticos con óxido etilénico, no deberán contener más de dos grupos de etilenglicoléter. Son especialmente adecuados aquellos compuestos que no contienen grupos fenólicos libres y los que no tengan un olor propio fuerte o bién que se aprecie en forma desagradable.

10. Los éteres y ésteres aromáticos actuan en los agentes de lavado con los así llamados vehículos o "Carrier", es decir, que producen que los blanqueadores ópticos penetren en forma reforzada sobre la fibra, de manera que los textiles a base de poliésteres, tratados con los agentes de lavado según la presente invención, muestran un grado de blancura destacadamente mayor que los textiles lavados con los agentes de lavado tradicionales. Para blanquear también los tejidos mixtos de fibras de poliéster con fibras de celulosa o de poliamida los agentes contienen ventajosamente blanqueadores del tipo ácido diaminoestilbendisulfónico co según la fórmula siguiente:

20.





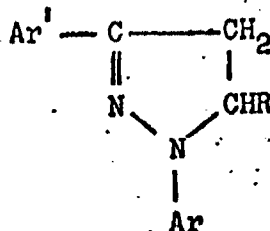
En la que X e Y tienen el siguiente significado:

$\text{NH}_2$ ,  $\text{NH-CH}_3$ ,  $\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{N(CH}_2\text{-CH}_2\text{OH)}_2$ , morfolino, dimetilmorfolino,  $\text{NH-C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{NH-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}$ ,  $\text{OCH}_3$ , Cl, donde X e Y pueden ser iguales o di-

5. diferentes. Son especialmente adecuados aquellos compuestos en los que X representa un grupo anilino e Y un grupo dietanolamino o morfolino.

Además pueden presentarse blanqueadores ópticos del tipo de las diarilpirazolininas según la fórmula siguiente:

10.



15.

En esta fórmula R significa un átomo de hidrógeno, un resto alquilo o un resto arilo, que, en caso dado, pueden estar sustituidos, Ar + Ar' restos de arilo, tales como fenilo, difenilo o naftilo, que pueden llevar

20.

ulteriores sustituyentes, tales como grupos hidroxilo, alcoxi, hidroxialquilo, amino, alquilamino, acilamino, carboxilo, ácido sulfónico y sulfonamida o átomos de halógeno.

25.

Preferentemente, se emplean las 1,3-diarilpirazolininas en las cuales R significa un átomo de hi-

372672

-8-



drógeno.

- Los agentes de lavado y de limpieza contienen, además, como mínimo una materia prima detergente orgánica. Entre éstas se cuentan los compuestos no iónicos, por ejemplo, los derivados de poliglicoléter, alcoholes, ácidos grasos y alquilfenoles que contienen 3 hasta 30 grupos glicoléter y 8 hasta 20 átomos de carbono en el resto hidrocarburo. Son especialmente adecuados los derivados del poliglicoléter en los cuales el número de los grupos etilenglicoléter asciende a 5 hasta 15 y cuyos restos hidrocarburo se derivan de alcoholes primarios de cadena recta con 12 hasta 18 átomos de carbono o de alquilfenoles con una cadena alquílica recta, que muestra 6 hasta 14 átomos de carbono. Mediante condensación de 3 hasta 15 moles de óxido propilénico al polietilenglicoléter mencionado en último lugar, o mediante transformación en los acetales, se obtienen agentes de lavado que destacan por una capacidad formadora de espuma especialmente reducida.
- Como ulteriores compuestos de débil formación de espuma entran en consideración los productos de adición de óxido polietilénico o polipropilenglicol, etilendiaminopolipropilenglicol y alquilpolipropilenglicol con 1 hasta 10 átomos de carbono en la cadena alquílica, conteniendo 20 hasta 250 grupos de
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

372672 -9-



etilenglicoléter y 10 hasta 100 grupos de propilenglicoléter. Los mencionados compuestos contienen generalmente, por unidad de propilenglicol, 1 hasta 5 unidades de etilenglicol.

5. Ejemplos de materias primas detergentes aniónicas son aquellas del tipo sulfonato o sulfato, por ejemplo, los alquilbencenosulfonatos, además, los sulfonatos olefínicos, tal y como se obtienen, por ejemplo, por sulfonación de monoolefinas alifáticas primarias o secundarias con trióxido de azufre gaseoso y ulterior hidrólisis alcalina ó ácida, y los sulfonatos alquílicos, tal y como se obtienen de los n-alcanos por sulfocloración o sulfoxidación y ulterior hidrólisis o neutralización o por adición disulfítica a olefinas. Son además adecuados los alquilbencenosulfonatos, ésteres de ácido  $\alpha$ -sulfograso, los sulfatos alquílicos primarios y secundarios, así como los sulfatos de alcoholes etoxilados o propóxilados. Ulteriores compuestos de esta clase, que en caso dado pueden estar presentes en el
10. detergente, son los éteres parciales y ésteres parciales sulfatados, de elevado peso molecular, de alcoholes polivalentes, tales como las sales alcalinas del monoalquiléter o bién del éster monograso del glicerimonosulfato, o bién del ácido 1,2-dioxipropansulfónico. Entran
15. además en consideración los sulfatos de amidas de ácido
- 20.
- 25.

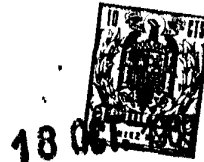
372672 -10-



graso etoxiladas o propoxiladas y los alquifencoles así como los tauridos de ácido graso y los etionatos de ácido graso glacial.

- Además de las mencionadas materias primas de-
5. tergentes del tipo sulfonato y sulfato pueden contener los agentes, también, jabones alcalinos de ácidos grasos, anfolitos, tales como betainas alcalinas y sulfobetainas y tensioactivos no iónicos del tipo de los aminoóxidos y sulfóxidos. Las materias primas detergentes
10. aniónicas se pueden presentar en forma de las sales sódicas, potásicas y amónicas, así como de las sales de bases orgánicas, tales como mono-, di- ó trietanolamina. Siempre que los compuestos de lavado activo mencionados posean un resto hidrocarburo alifático, éste
15. deberá ser preferentemente de cadena recta y llevar 8 hasta 22 átomos de carbono. En los compuestos con restos hidrocarburos alifáticos contienen las cadenas alquílicas, preferentemente sin ramificar, en promedio 6 hasta 16 átomos de carbono.
20. Los nuevos agentes de lavado y de limpieza pueden contener, según su correspondiente finalidad de empleo, ulteriores componentes usuales, tales como pirofosfatos, trifosfatos y fosfatos más altamente condensados, en forma de sales sódicas, potásicas o amónicas.
25. Además pueden contener silicatos, especialmente

372672-11-



- silicato sódico en el que la proporción entre  $\text{Na}_2\text{O}$  :  $\text{SiO}_2$  es de 1 : 3,5 hasta 1 : 1. Además pueden estar presentes blanqueadores cededores de oxígeno o bien conteniendo cloro activo, tales como perboratos alcalinos, percarbonatos alcalinos, perhidrato de úrea, hipocloritos alcalinos y ácido cianúrico clorado, o bien sus sales alcalinas, estabilizadores, tales como silicato de magnesio o sales neutras, tales como sulfato sódico o cloruro de sulfato como componentes de la mezcla.
- 5.
- 10.

- Además pueden estar presentes agentes formadores de complejos, especialmente las sales alcalinas de ácidos aminopolicarboxílicos y/o ácidos aminopolifosfónicos, tales como las sales sódicas o potásicas del ácido aminotriacético, ácido etilendiaminotetracético, ácido dietilentriaminopentaacético, ácido trietiltetraaminohexaacético, y sus homólogos superiores, ácido etilendiaminohidroxietantriacético, ácido aminotri-(metilénfosfónico), ácido etilendiaminotetra-(metilénfosfónico), ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico, así como los homólogos superiores de los ácidos polifosfónicos mencionados.
- 15.
- 20.

- Como componentes de mezcla entran además en consideración las sustancias para regular el pH tales como los bicarbonatos, los carbonatos, los hidróxidos, y los boratos del sodio o del potasio, además el ácido
- 25.

372672 -12-



- láctico y el ácido cítrico. La cantidad de las sustancias de reacción alcalina, incluyendo los silicatos alcalinos y fosfatos, deberá estar dimensionada de manera que el pH de una lejía, lista para su uso, ascienda a 7 hasta 11. Los agentes de lavado, según la presente invención, pueden contener, además, enzimas de la clase de las proteasas, lipasas y amilasas, de origen animal y vegetal, por ejemplo, de fermentos de la digestión o levaduras, tales como pepsina, pancreatina, tripsina, papaina, catalasa y diastasa. Preferentemente se emplean las sustancias activas enzimáticas obtenidas de las cepas de bacterias u hongos tales como *Bacillus subtilis* y *Streptomyces griseus* que, con relación a las enzimas mencionadas en primer lugar, tienen la ventaja de que son relativamente estables contra los alcalis, percompuestos y sustancias activas de lavado aniónicas y que, tampoco a temperaturas entre 45° y 70°, se inactivan en forma digna de mención.
- Como componentes de mezcla puede estar además presentes agentes protectores de la piel, tales como mono- y dialquilolamidas de ácido graso. Los agentes destinados a ser empleados en máquinas de lavar pueden contener inhibidores de la formación de espuma adicionales así, por ejemplo, ácidos grasos o sus ja-
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.



5. bones alcalinos con 20 hasta 24 átomos de carbono o bién derivados triacínicos que se obtienen por reacción de 1 mol de cloruro cianúrico con 2 hasta 3 moles de una monoamina primaria alifática, de cadena recta, ramificada o cíclica, o por propoxilación o bién butoxilación de melamina. Además pueden estar presentes inhibidores de engrisamiento, tales como glicolato de celulosa sódica, agentes desinfectantes y avivizantes, materias de carga tales como úrea, así como colorantes y aromatizantes.
10. Los agentes de lavado y la limpieza se pueden presentar en forma líquida, pastosa o sólida, por ejemplo, en forma de polvo o granulada. Los agentes cuyo contenido en "Carrier", es decir, en éteres o bién ésteres aromáticos sobrepasa el 3% en peso, se emplean convenientemente como preparados líquidos o en forma de pastar. Para lograr en ésto medios una distribución o bién dispersión igualada se recomienda seleccionar una proporción en peso entre "Carrier" y sustancia de lavado activa, tensioactiva, de como mínimo 2 : 1, preferentemente de 1 : 1 hasta 1 : 5. Los preparados líquidos pueden contener, además, para su mejor solubilidad, disolventes miscibles con agua, especialmente etanol e i-propanol, así como facilitadores de la solución, tales como las sales alcalinas del ácido benceno-,
- 15.
- 20.
- 25.

372672

-14-



48 OCT 1951

tolueno, xileno- o etilbencenosulfónico.

Referido a las sustancias activas anhidro, o bien libres de disolvente, muestran los agentes según la presente invención, por lo tanto, la siguiente composición (en porcentos en peso):

5. 1 - 50 %, preferentemente un 2 hasta un 30 %, de "Carrier",  
0,01 - 1 %, preferentemente un 0,1 hasta un 0,5 %, de blanqueador óptico para fibras de poliéster.
10. 1 - 50 %, preferentemente un 10 hasta un 40 %, de como mínimo un compuesto de la clase de los tensioactivos no iónicos, aniónicos y zwitteriónicos,  
10- 90 %, preferentemente un 20 hasta un 60 %, de sales de sintetización inorgánicas y/ó orgánicas,
15. 0 - 50 %, preferentemente un 1 hasta un 30 %, de un agente blanqueador, especialmente percompuestos y sus mezclas con activadores de blanqueo o bien estabilizadores,  
0 - 20 %, preferentemente 1 hasta 12 %, de otros componentes detergentes tales como inhibidores del agriamiento, agentes amortiguadores de la formación de espuma, agentes protectores de la piel, biocidas, enzimas, blanqueadores ópticos para fibras de celulosa y poliamida, facilitadores de la solución, así como colorantes y aromatizantes.
25. Ejemplos



En los ejemplos siguientes se empleó un detergente standard de la siguiente composición (indicaciones en partes en peso):

- 14 partes de n-dodecilsulfonato sódico
5. 3,5 partes de alcohol oleílico etoxilado (10 grupos de glicoléter)
- 2,5 partes de jabón  $C_{12}-C_{22}$
- 45 partes de trifosfato pentasódico
- 4 partes de silicato sódico
10. 1,5 partes de silicato magnésico
- 0,5 partes de etilendiaminotetracetato sódico
- 20 partes de perborato
- 1,5 partes de glicolato de celulosa sódica
- 0,03 partes de un blanqueador óptico de poliéster, de fórmula III.
15. Después de agregar el carrier disuelto en etanol o dimetilformamida se lavaron muestras de un tejido de poliéster, no blanqueado ópticamente, en una máquina lavadora de laboratorio, 10 veces, cada una durante 5 minutos a
20.  $60^{\circ}\text{C}$ , con una concentración del detergente de 5 g/l y una proporción en peso entre material textil y lejía de lavado de 1 : 40. Los valores de blancura de los textiles, que se determinaron fotométricamente, se han resumido en la tabla a continuación.
25. Muestran un claro aumento de los valores



de blancura al agregar los ésteres y éteres aromáticos.

Ejemplo	Carrier	g/l	Valor de blancura
-	Libre de blanqueador, sin Carrier	-	71,7
-	Con blanqueador, sin Carrier	-	85,9
1	Difeniléter	1	97,8
2	Benzoato de metilo	1	93,5
3	p-metilbenzoato de metilo	1	94,0
4	Salicilato de metilo	1	93,7
5	Salicilato de pentilo	1	91,1
6	Salicilato de fenilo	1	95,7
7	o-metoxibenzoato de metilo	1	94,0
8	Salicilato del 1,2-propilenglicol	1	90,0
9	3-fenoxipropionato de metilo	0,5	92,0
		1	95,6



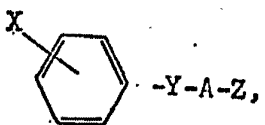
372672 NOTA -

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 nº P 18 04 018.1 de 19 de octubre de 1968

- 5. 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 LA PRODUCCION DE AGENTES DE LAVADO QUE CONTIENEN COMO MINIMO UN BLANQUEADOR OPTICO, caracterizándose por lo siguiente:
- 10.
- 15.

1ª.- Procedimiento para la producción de agentes de lavado que contienen como mínimo un blanqueador óptico, caracterizado porque comprende mezclar

- 20. éteres y ésteres aromáticos de fórmula general:



- 25. en la que los símbolos tienen los siguientes significados:

- X = -H, -OH, -OC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>, -C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>,
- Y = -O-, -C(=O)-,
- A = -C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>-, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>-,
- Z = -H, -OH, -COOC<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>, -(OC<sub>m</sub>H<sub>2m</sub>)<sub>k</sub>OH, -(OC<sub>m</sub>H<sub>2m</sub>)<sub>k</sub>OC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>,

372672 -18-



5. n significa un número de 1 á 5, preferentemente de 1 á 3, m significa un número de 2 á 4 y k significa un número de 1 á 3, con un blanqueador óptico elegido de la clase de los benzoxazoles sustituidos, bencimidazoles, cumarinas y del cianantraceno, y con, como mínimo, una materia prima detergente orgánica elegida de la clase de los compuestos no iónicos, aniónicos y zwitteriónicos, tensioactivos.

10. 2a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, caracterizado porque se mezclan blanqueadores ópticos adecuados para fibras de poliéster, en una cantidad de 0,01 a 1 % en peso, materias primas detergentes tensioactivas en una cantidad de 1 á 50 % en peso y éteres y ésteres aromáticos en una cantidad de 1 á 50 % en peso.

15. 3a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, caracterizado porque se mezclan blanqueadores ópticos adecuados para fibras de poliéster, en una cantidad de 0,02 a 0,5 % en peso, materias primas detergentes tensioactivas en una cantidad de 10 a 40 % en peso y éteres y ésteres aromáticos en una cantidad de 2 a 30 % en peso.

25. 4a.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se mezclan éteres y ésteres aromáticos que no contienen mas de dos grupos etilenglicoleter.

30. 5a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1a á 3a, caracterizado porque se mezclan éteres y ésteres aromáticos que no contienen grupos fenólicos libres.

6a.- Procedimiento para la producción de agen-

372672 -19-



18 OCT 1969

tes de lavado que contienen como mínimo un blanqueador óptico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

5. Esta memoria consta de 19 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

HENKEL & C<sup>TE</sup>. GMBH.

L. GÓMEZ ACEBO Y MODEY  
Hernández F. Hernández Ruiz

18 OCT. 1969