

673843



PATENTE DE INVENCION

SECCION TECNICA
CLASIFICACION R.C.
CLAS. <u>e-11</u>
SUBCLAS. <u>D</u>

Case E-32.

373843

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la preparaci3n de una
composici3n blanqueadora.

.==.==.==.==.==.

Solicitante THE PROCTER & GAMBLE COMPANY, entidad norteamericana,
residente en 301 East Sixth Street, Cincinnati, Ohio
45202, EE.UU. de A.

.==.==.==.==.==.

E-384



373843

La presente invención se refiere a una composición blanqueadora que generalmente se presenta en forma granular o en polvo que tiene acción blanqueadora mejorada.

- La invención se refiere en particular a una composición
5. blanqueadora constituída esencialmente de compuestos de adición de peróxido de hidrógeno, que se descomponen en contacto con el agua aportando peróxido de hidrógeno, de un copolímero hidrosoluble del anhídrido maleico y de un compuesto vinílico o de una de sus sales hidrosolubles. La invención se refiere más particularmente

373043,24A

- a una composición blanqueadora que tiene propiedades detergentes constituida esencialmente, un coadyuvante - inorgánico hidrosoluble, usado sólo o conjuntamente con un coadyuvante orgánico hidrosoluble, un compuesto de
5. adición de peróxido de hidrógeno y un copolímero hidrosoluble del anhídrido maleico y de un compuesto vinílico o de una de sus sales hidrosolubles, y discrecionalmente un agente tensioactivo orgánico.

- Es conocido que los compuestos de adición del peróxido de hidrógeno o peroxihidratos, como por ejemplo
10. el perborato de sodio, se descomponen en solución acuosa y liberan rápidamente su oxígeno activo a elevada temperatura, por ejemplo, por encima de 80°C. Esta liberación rápida de oxígeno no solamente daña los materiales textiles
15. y en particular las prendas finas, bordados y similares, sino que además impide una utilización adecuada y eficaz del oxígeno activo disponible para el propósito de blanqueo.

- Numerosos ensayos han sido hechos para controlar la liberación rápida de oxígeno en soluciones acuosas
20. a fin de evitar que se dañen los materiales textiles y para obtener un efecto óptico de blanqueo. Otros ensayos se han dirigido para iniciar el desprendimiento de oxígeno a temperaturas inferiores a 80°C mediante la adición de activadores. Los derivados monoacilados de la hidantoina han
25. sido propuestos con ese fin en la patente Británica número 965,672. En la patente Alemania No. 271.155 se propone controlar el desprendimiento de oxígeno de los peroxihidratos a 80-85°C incorporando a los mismos derivados de estaño, mientras que en las patentes de los Estados Unidos de America
30. nos 2121952 y 2141189 se proponen silicatos alcalino-terreos

373843.24 NOV 1960



En la patente Alemana número 721,317 se sugiere la adición de ácidos amino carboxílicos o sales de los mismos, substituídas en la posición alpha por más de un radical carboxilo.

- 5. Los derivados del estaño que precipitan en las soluciones acuosas en forma de hidróxidos de estaño insolubles, y los silicatos alcalino-terreos, que son solamente ligeramente hidrosolubles pueden manchar los materiales textiles. La utilización de los ácidos aminocarboxílicos no es adecuada ya que una parte
- 10. de los peroxihidratos se descomponen enérgicamente cuando están a la temperatura de ebullición o próximos a ella en presencia de dichos ácidos en solución acuosa.

- 15. La presente invención tiene por objeto una composición blanqueadora que permite un control efectivo de la velocidad de descomposición del peróxido de hidrógeno en solución acuosa, y al mismo tiempo una utilización adecuada del oxígeno activo en la composición, o sea un mejor control y una mejor regulación del blanqueo en comparación con el que era posible realizar, en este
- 20. sentido, hasta el presente.

Tales características y ventajas de la invención aparecerán en el curso de la descripción que sigue:

- 25. Los compuestos de adición de peróxido de hidrógeno se descomponen en solución acuosa a temperaturas relativamente elevadas para dar peróxido de hidrógeno y sales. Este peróxido de hidrógeno se descompone a su vez para liberar oxígeno. La utilización adecuada del oxígeno activo según la presente invención es obtenida controlando la velocidad de descomposición del peróxido de hidrógeno.

373843



La velocidad de descomposición del H_2O_2 depende del pH de la solución, de la naturaleza de los iones de metales alcalinos presentes, de la temperatura, de la dureza del agua y de los materiales que constituyen los recipientes en los cuales se efectúa el blanqueo.

5. Se ha encontrado ahora que la velocidad de descomposición del H_2O_2 en las soluciones acuosas blanqueadoras o en las soluciones acuosas detergentes y blanqueadoras, puede ser controlada si está presente en la solución una pequeña cantidad de un copolímero hidrosoluble de anhídrido maleico y un compuesto vinílico de la fórmula $RCH = CHR$, en donde una R es hidrógeno y la otra R es un radical éter alquilo C_{1-4} , un átomo de hidrógeno o un metal alcalino hidrosoluble o una sal amónica de dicho copolímero.

10. Por lo tanto la presente invención es una composición blanqueadora o una composición detergente blanqueadora constituida esencialmente de 0% a 50% aproximadamente en peso de un detergente tensioactivo seleccionado entre los detergentes aniónicos, anfóteros, dipolares (zwitteriónicos), iniónicos y sus mezclas (o un detergente "no-catiónico"), de 10% a 80% de una de las sales coadyuvantes inorgánicas hidrosolubles o mezclas de las mismas, usadas solas o conjuntamente con alguna de las sales coadyuvantes hidrosolubles orgánicas o mezclas de las mismas, de 0.1% a 5% aproximadamente de oxígeno activo en forma de compuestos de adición hidrosolubles de peróxido de hidrógeno o mezclas de los mismos y de 0.25% a 10% aproximadamente en peso de un copolímero hidrosoluble de un compuesto vinílico que tiene la fórmula general $RCH = CHR$, en donde un grupo R representa un átomo de hidrógeno y el otro grupo R representa un éter de alquilo, que tiene de uno a
- 15.
- 20.
- 25.

373843



- cuatro átomos de carbono, o un átomo de hidrógeno, con el anhídrido maleico o una sal hidrosoluble alcalina o de amonio de dicho copolímero. Las composiciones preferidas son composiciones detergentes y blanqueadoras conteniendo de 5% a 20% aproximadamente, en peso,
5. de un detergente no catiónico; de 15% a 60% aproximadamente en peso de una sal coadyuvante inorgánica, preferentemente el tripolifosfato de sodio, de 0.5% a 5% aproximadamente en peso de oxígeno activo bajo la forma de un compuesto de adición inorgánico hidrosoluble de peróxido de hidrógeno y de 0.5 a 5% aproximadamente en
10. peso de un copolímero hidrosoluble de un compuesto vinílico de la fórmula $RCH = CHR$ en la cual una R representa un átomo de hidrógeno y la otra R representa un radical $-OCH_3$ o un átomo de hidrógeno, y anhídrido maleico, o una sal alcalina o de amonio de dicho copolímero. El copolímero preferido siendo anhídrido
15. maleico-éter metil vinílico.

- La composición detergente puede presentar cualquiera de las varias formas disponibles comercialmente, por ejemplo, granular, en polvo, en escamas y en tabletas. La formas granular
20. y en polvo son las preferidas.

- El grado de polimerización del copolímero influencia su solubilidad en agua. Resulta difícil, sin embargo, establecer un valor absoluto en el límite superior e inferior del grado de
25. polimerización, que puede variar dentro de una amplia escala. Es esencial que el copolímero sea adecuadamente soluble en agua bajo las condiciones de blanqueo y de lavado. Existe una correlación reconocida entre las viscosidades de los compuestos poliméricos y sus pesos moleculares relativos o grados de polimeriza-

373843



ción. Estas cifras de viscosidad son muy significativas y frecuentemente se obtienen más fácilmente que los pesos moleculares. Por lo tanto, los copolímeros descritos de aquí en adelante están caracterizados en términos de su viscosidad específica o en centipoises. Para cada copolímero se da término más adecuado. Para los

- 5. copolímeros anhídrido maleico-éter alquil C₁₋₄ vinilo, la viscosidad específica varía preferiblemente entre 0.1 y 6.0 más preferiblemente entre 0.2 y 5.0, la viscosidad específica se define midiendo la viscosidad de un gramo del copolímero en 100 c.c. de metiletilcetona en un viscosímetro Cannon-Fenske a 25°C. La viscosidad del copolímero anhídrido-maleico etileno varía preferiblemente entre 1.2 y 100 centipoises cuando se mide como una solución acuosa conteniendo 2% del copolímero, la solución siendo ajustada para que tenga un pH de aproximadamente 10 en un viscosímetro Brookfield RTV a 10 rpm y a 25°C.

Los compuestos de adición de peróxido de hidrógeno que se usan en la composición de la invención son orgánicos, o preferiblemente inorgánicos por naturaleza. Una gran variedad de estos compuestos existe. La mayor parte de ellos son preparados por cristalización desde soluciones conteniendo H₂O₂. Otros son preparados secando una suspensión que contiene las sales correspondientes y H₂O₂. Los compuestos de adición de peróxido de hidrógeno más importantes son los perboratos, es decir, el perborato de sodio, mono y tetrahidratos. Otros perboratos que pueden ser usados en la presente invención son los de potasio y amonio o perboratos "verdaderos" que tienen la fórmula 2KBO₃H₂O y

- 20.
- 25.

**POOR
QUALITY**

24 NOV 1953

-7- 373843

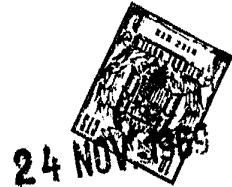
- 2NH₄BO₃·H₂O, respectivamente. Otros compuestos de adición de peróxido de hidrógeno valiosos son los carbonatos peroxihidratos es decir, 2Na₂CO₃·3H₂O₂, y los fosfatos peroxihidratos. Aunque una gran variedad de fosfatos de sodio potasio, amonio y metales alcalino terreos puede usarse, el pirofosfato peroxihidrato de sodio (Na₄P₂O₇·2H₂O₂) es preferido. El compuesto de adición de peróxido de hidrógeno orgánico más adecuado que puede ser usado en la presente invención es el peróxido de urea (CO(NH₂)₂·H₂O₂), a causa de que el mismo es uno de los pocos compuestos de adición de peróxido de hidrógeno orgánicos vertible que fluye libremente.

10. Las siguientes pruebas ilustran la efectividad del anhídrido maleico-éter metil vinílico hidrosoluble y copolímeros anhídrido maleico-etileno para controlar la velocidad de descomposición del peróxido de hidrógeno, obtenido por descomposición de los compuestos de adición de peróxido de hidrógeno en soluciones acuosas.

PRUEBA A

20. A cinco soluciones acuosas (dureza del agua: 3.4 multimoles/l Ca⁺⁺ y Mg⁺⁺, relación Ca⁺⁺ : Mg⁺⁺ aproximadamente 3:1) se añadió perborato de sodio tetrahidrato, correspondiendo a 200 ppm de oxígeno activo y 0.5% en peso de una composición detergente consistiendo de 10% de sulfonato de alquil benceno sódico (promedio de átomos de carbono del radical alquilo 11.8), 2% de un condensado de polioxietileno-polioxipropileno (peso molecular del polioxipropileno : 1750, polioxietileno : 80% en peso del peso total del condensado), 32% de tripolifosfato de sodio, 6% de silicato de sodio,

25.



2% de ácido graso de aceite de pescado hidrogenado (peso molecular promedio : 285), 6% de sulfato de sodio y 42% de humedad (todos los porcentajes son en peso).

- La primera solución fué usada como referencia. A la
5. segunda y a la tercera soluciones acuosas se les añadió, respectivamente, 1% y 5.0% en peso, calculado sobre el peso de la composición detergente, de copolímero anhídrido maleico étermetilvinílico soluble en agua. Y a la cuarta y a la quinta soluciones acuosas se añadió 1.0% y 5.0%, respectivamente, en peso, calculado
10. sobre el peso de la composición detergente, de copolímero anhídrido maleico-etileno soluble en agua.

- Cada solución acuosa fué calentada y mantenida a 92° C. El oxígeno activo se determinó después de 5, 10, 15 y 20 minutos por el método del permanganato. (Véase para detalles "Quantitative
15. Inorganic Analysis", por A. Vogel, tercera edición 1962, Longmans - London, página 295; pero en donde 50 cc de una solución de muestra fué acidificada con 50 cc de ácido sulfúrico (0.1 N), y valorada con una solución 0.1 N de KMnO_4 , hasta un rosado permanente; 1 cc $\text{KMnO}_4 = 16$ ppm de oxígeno activo). Los resultados se presentan en
20. la Tabla I.

373843



TABLA I

5.	Solución	Agente Controlador de Descomposición de H ₂ O ₂	% en Peso x	% de oxígeno activo disponible después de			
				5 min.	10 min.	15 min.	20 min.
	1	-	0	78	65	56	52.5
10.	2	Copolímero anhídrido maleico éter metil vinílico xx	1.0	82	71	63	58
	3	Copolímero anhídrido maleico éter metil vinílico xx	5.0	90	85	80.5	77
15.	4	Copolímero anhídrido maleico etileno xxx	1.0	88	69	59	56
	5	"	5.0	92	89	85	82.5

20.

x % en peso de copolímero calculado sobre el peso de composición detergente.

xx viscosidad específica : aproximadamente 0.4 (un gramo en 100 cc metiletilcetona a 25°C);

relación de monómeros 1:1

25.

xxx viscosidad : 2 cps en 2% solución acuosa a 25°C, relación de monómeros 1:1.

PRUEBA B

La efectividad de estos copolímeros cuando se comparan con agentes secuestradores enérgicos, tales como por ejemplo, ácido



- etilendiamintetraacético (EDTA) se muestra en la Tabla II. Para destacar el efecto, siete soluciones fueron preparadas con agua deionizada, conteniendo 1 ppm de iones Fe^{+++} , y 0.5% en peso de la composición detergente descrita en la prueba A. Cada solución
5. fué calentada hasta y mantenida a 92°C. A cada solución se le añadió entonces perborato de sodio tetrahidratado, correspondiente a 200 ppm de oxígeno activo, y al mismo tiempo 1.0% y 5.0%, respectivamente, en peso, calculado sobre el peso de la composición detergente, de ácido etilendiamintetraacético a las soluciones 2 y 3,
10. de copolímero anhídrido maleico éter metilvinílico a las soluciones 4 y 5, y de copolímero anhídrido maleico etileno a las soluciones 6 y 7. El oxígeno activo disponible a 5, 10, 15 y 20 minutos se determinó por el método del permanganato para las soluciones 1, 4, 5, 6 y 7 y por el método del tiosulfato para las soluciones conteniendo
15. EDTA. (Método del tiosulfato: una solución de muestra de 10 cc es acidificada con ácido sulfúrico 1.0 N, 30 cc de una solución al 15% de IK + 100 cc de agua destilada son añadidos, y el conjunto es agitado, después de 10 minutos en la oscuridad el mismo es valorado con
20. tiosulfato 0.01, y cuando el color amarillo palidece, se agregan 0.5 gramos de almidón y se continúa la valoración hasta obtener una solución incolora.

373843



TABLA II

Solución	Agente controlador de Descomposición de H ₂ O ₂	% en Peso x	# de oxígeno activo disponible después de			
			5 min.	10 min.	15 min.	20 min.
5. 1	-	0	75	56	46.5	40
10. 2	EDTA	1	66	54.5	45.5	33
	EDTA	5	73.5	61.5	51	35.5
15. 4	Copolímero anhídrido maleico éter metil vinílico xx	1.	80	56	46	39
	Copolímero anhídrido maleico éter metil vinílico xx	5	83	76.5	72	66.5
20. 6	Copolímero anhídrido maleico etileno xxx	1	79	65.5	56	48
	Copolímero anhídrido maleico etileno xxx	5	86	86	83.5	80.5

x porcentaje de descomposición en peso del agente controlador, calculado sobre el peso de la composición detergente.

xx viscosidad específica: aproximadamente 0.4. relación de monómeros 1:1.

25. xxx viscosidad 2cps en solución acuosa al 2% a 25°C, relación de monómeros 1:1.

373843

24 NOV



5. Comparando los porcentajes de oxígeno activo disponible de la Table II, el EDTA a concentración de 1% parece mejorar la descomposición del compuesto de adición de peróxido de hidrógeno, mientras que la diferencia en oxígeno activo disponible entre soluciones con y sin 5% EDTA después de 20 minutos, es insignificante. La diferencia en oxígeno activo disponible en la solución conteniendo 5% de copolímero anhídrido maleico etileno y la solución de control después de 20 minutos es más de 40%.

10.

PRUEBA C

15. Para comparar la efectividad, como agente controlador de la descomposición de H_2O_2 en soluciones acuosas, del copolímero anhídrido maleico etileno sobre el polímero anhídrido maleico, se efectuaron cinco pruebas como se describe en la sección "PRUEBA B" pero en lugar de iones Fe^{+++} , las soluciones de prueba contenían una ppm de iones Cu^{++} . El oxígeno activo disponible a 5, 10, 15 y 20 minutos se determinó por el método del permanganato. Los resultados se presentan en la Tabla III.

..13. 373843



TABLA III

Solución	Agente controlador de Descomposición de H ₂ O ₂	% en Peso x	% de oxígeno activo disponible después de			
			5 min.	10 min.	15 min.	20 min.
1	-	0	37	23	17.5	13
2	Copolímero anhídrido maleico etileno xx	1	56.5	38	28	22.5
3	"	5	74.5	60.5	55	46.5
4	Polímero anhídrido maleico xxx	1	43,5	28	21	15.5
5	"	5	55	35.5	27.5	21.5

15. x porcentaje en peso del agente controlador de descomposición, calculado sobre el peso de la composición detergente.

xx viscosidad específica : aproximadamente 0.4, relación de monómeros 1:1.

xxx viscosidad 2 cps en solución acuosa a 2% a 25°C

20. De acuerdo con la Tabla III, la solución 1, conteniendo iones Cu⁺⁺ mejora la descomposición del peróxido de hidrógeno. El efecto controlador de descomposición del polímero anhídrido maleico es mas bien pequeño cuando se compara con el efecto obtenido por el copolímero anhídrido maleico etileno, ya que los porcentajes de

25. oxígeno activo disponible de la solución 5 son mas bajos que aquellos de la solución 2, tanto después de 5, 10, 15 o 20 minutos, a pesar de la cantidad mas alta de polímero presente.



PRUEBA D

5. El efecto sorprendente de los copolímeros, del anhídrido maleico y un compuesto vinílico, en soluciones detergentes conteniendo compuestos de adición de peróxido de hidrógeno, como se ha definido anteriormente, es también evidente en las siguientes tablas.

10. La estabilidad del perborato de sodio tetrahidrato es extremadamente sensitiva al aumento de pH, especialmente en la escala de 8.5 - 9.0 y mas alta. Se sabe también que la velocidad de descomposición del H₂O₂ aumenta al aumentar el pH, y es catalizada por los iones de cobre y de hierro. Para simular dichas condiciones más adversas, se prepararon soluciones acuosas de agua deionizada en las cuales, se añadieron iones Cu⁺⁺ y Fe⁺⁺⁺. La concentración de la composición blanqueadora y detergente, especificada anteriormente, en cada solución fué de 0.6% en peso. El pH de dichas soluciones acuosas fué superior a 8.5.

15. Las siguientes composiciones (Tabla IV) fueron probadas (las cifras son % en peso) en soluciones acuosas conteniendo 0.5 ppm de iones Cu⁺⁺ y 0.5 ppm de iones Fe⁺⁺⁺.

20.

TABLA IV

Composición	I	II	III	IV	V	VI
Agente tensioactivo(1)	10	10	10	10	15	15
Coadyuvante (2)	45	45	45	45	40	40
Peróxidrato (3)	35	35	35	35	25	25
Copolímero (4)	0	5	0	5	0	5
Resto (5)	10	5	10	5	20	15

25.

373843



- (1) Agente tensioactivo: consistente de
 - (a) 65.5% en peso de un sulfonato de alquilbenceno de cadena recta sódico (promedio de átomos de carbono en el radical alquilo 11.8);
 - 5. (b) 21% en peso de aceite de pescado hidrogenado (promedio de peso molecular: 285);
 - (c) 13.5% en peso de un condensado de óxido de etileno alcohol de sebo, (promedio de unidades de óxido 11);
- 10. exceptuando las composiciones V y VI en donde el agente tensioactivo es el Na3-(N,N-dimetil-N-alquilamonio)-2-hidroxiopropano-1-sulfonato, (alquilo derivado de coco)

- (2) Coadyuvante:
 - (a) ejemplos I y II: pirofosfato de sodio,
 - (b) ejemplos III y IV: una mezcla 3:1 de tripolifosfato de sodio y etilendiamintetraacetato de sodio,
 - 15. (c) ejemplos V y VI: tripolifosfato de sodio,
- (3) Peroxihidrato: perborato de sodio tetrahidrato,
- (4) Copolímero: 1:1 anhídrido maleico-étermetilvinílico teniendo una viscosidad específica de 0.4 (1 gramo en 100 cc de solución de metiletilcetona a 25°C),
- (5) El resto: sulfato de sodio

20. Los porcentajes de oxígeno activo disponibles después de 10 y 20 minutos en las soluciones acuosas mantenidas a 92°C, medido por el método usual del permanganato, son:

TABLA V

25.

Tiempo \ composición	I	II	III	IV	V	VI
10 minutos	50	79	66	77	12	80
20 minutos	34	73	49	67	10	75

30.

24 NOV 1963



La efectividad del copolímero anhídrido maleico-éter metilvinílico en las soluciones II, IV y VI es evidente según dicha Tabla V.

PRUEBA E

- 5. El alcance de la invención y los resultados sorprendentes pueden también verse a partir de la siguiente serie de pruebas (Tablas VI y VII), en las cuales el oxígeno activo disponible se midió después de 20 minutos siguiendo el método usual del permanganato. La concentración de la composición detergente especificada abajo,
- 10. es 0.6% en peso, la temperatura de las soluciones 92°C, y el agua es agua deionizada a la cual fueron añadidos iones Cu^{++} y/o iones Fe^{+++} .

TABLA VI

Composición	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI
Agente tensioactivo (6)	10	10	10	25	25	25	10	10	35	35
Coadyuvante (7)	60	60	60	35	35	35	45	45	45	45
Peroxihidrato(8)	20	20	20	30	30	30	35	35	10	10
20. Copolímero (9)	0	3	7	0	3	7	0	5	0	2
El resto (10)	10	7	3	10	7	3	10	5	10	8

- (6) Agente tensioactivo: como en los ejemplos I - IV de la Tabla IV,
- (7) Coadyuvante: tripolifosfato de sodio,
- 25 (8) Peroxihidrato: perborato de sodio tetrahidrato,
- (9) Copolímero: 1:1 copolímero de anhídrido maleico-éter metilvinílico teniendo una viscosidad específica de 0.4,

373843

24 NOV 1969



(10) El resto: sulfato de sodio.

El % de oxígeno activo disponible después de 20 minutos a 92°C es:

TABLA VII

5.

Composición	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI
Contaminante										
1 ppm de Cu ⁺⁺	7	25	60	3	13	39	5	13	10	31
1 ppm de Fe ⁺⁺⁺	41	88	89	24	60	85	24	78	69	100
0.5 ppm de Cu ⁺⁺ 0.5 ppm de Fe ⁺⁺⁺ y	-	-	-	-	-	-	8	35	13	53

10.

La sorprendente efectividad para controlar la velocidad de descomposición del H₂O₂ mediante el copolímero es evidente cuando se comparan los resultados de la composición VII con VIII y IX, o de la composición X con XI y XII, o XIII con XIV, y XV con XVI.

15.

El agente tensioactivo que puede usarse en las composiciones de la presente invención incluye: detergentes aniónicos, anfotéricos, dipolares (zwitteriónicos), iniónicos y mezclas de los mismos. Estas sustancias adecuadas se enumeran a continuación:

20.

- (a) Los detergentes aniónicos que pueden usarse en las composiciones de esta invención incluyen jabones y compuestos detergentes no jabones. Ejemplos de jabones adecuados son las sales de sodio, potasio, amonio y alquilamonio de los ácidos grasos superiores (C₁₀ - C₂₀). Ejemplos de compuestos detergentes no jabones orgánicos aniónicos son las sales hidro-

25.



- solubles de metal alcalino de productos orgánicos de reacción de ácido sulfúrico teniendo en su estructura molecular un radical alquilo que contiene desde 8 aproximadamente hasta 22 átomos de carbono y un radical seleccionado del grupo consistente de radicales ésteres de ácido sulfónico y ácido sulfúrico.
5. Incluido en el término alquilo está la porción de alquilo de los radicales acilo superiores).
10. Ejemplos importantes de estos detergentes sintéticos aniónicos que forman parte de las composiciones de la presente invención son los alquilsulfatos de sodio o de potasio, especialmente los que se obtienen sulfatando los alcoholes superiores ($C_8 - C_{18}$ átomos de carbono), los sulfonatos sódicos o potásicos de alquilbenceno, tales como se describen en las patentes de los Estados Unidos de América 2,220,009 y 2,477,383, en los cuales el grupo alquilo contiene 9 aproximadamente a 15 átomos de carbono, sulfonatos de éter de alquilglicerilo sódico, especialmente aquellos éteres de los alcoholes superiores derivados de sebo y de aceite de coco, sulfatos y sulfonatos de monoglicérido de ácidos grasos de aceite de coco sódicos, sales sódicas o potásicas de ésteres de ácidos sulfúrico del producto de reacción de un mole de alcohol graso superior (es decir alcohóles de sebo o de aceite de
- 15.
- 20.
- 25.



- coco) con aproximadamente 1 a 6 moles de óxido de etileno, y sulfatos de éter óxido de etileno alquilfenol sódicos o potásicos, con 1 a 10 unidades de óxido de etileno por molécula y en donde el radical alquilo contiene desde 9 aproximadamente hasta 12 átomos de carbono, el producto de reacción de ácidos grasos C_{10-22} con taurina o ácido isetiónico y neutralizado con hidróxido de sodio, y otros conocidos en el arte, un número de los mismos estando especificado en las patentes de los Estados Unidos de América 2,486,921; 2,486,922 y 2,396,278.
- 5.
- 10.
- (b) Los detergentes sintéticos iniónicos pueden definirse ampliamente como compuestos de naturaleza alifática o alquil aromática los cuales no se ionizan en las soluciones acuosas. Por ejemplo, compuestos formados por condensación de óxido de etileno con una base hidrofóbica formada por la condensación de óxido de propileno con propilen glicol, con lo cual la porción hidrofóbica de la molécula tiene un peso molecular desde 1,500 aproximadamente a 1,800, y el contenido de polioxietileno es aproximadamente 50% del peso total del producto de condensación.
- 15.
- 20.
- 25.
- Otros detergentes sintéticos iniónicos adecuados incluyen:
1. Los condensados de óxido de polietileno de alquil fenoles, es decir, los productos de condensación



- de alquilfenoles teniendo un grupo alquilo que contiene desde 6 aproximadamente hasta 12 átomos de carbono, con óxido de etileno, dicho óxido de etileno estando presente en cantidades iguales a 10 a 25 moles de óxido de etileno por mole de alquil fenol.
- 5.
- (2) Aquellos derivados de la condensación del óxido de etileno con el producto resultante de la reacción de óxido de propileno y etilendiamina, por ejemplo, compuestos conteniendo desde 40% aproximadamente hasta 80% polioxietileno en peso y teniendo un peso molecular total desde 5,000 aproximadamente hasta 11,000 resultantes de la reacción de grupos óxido de etileno con una base hidrofóbica constituida por el producto de reacción de etilendiamina y óxido de propileno en exceso, dicha base hidrofóbica teniendo un peso molecular del orden de 2,500 a 3,000 son satisfactorios.
- 10.
- (3) El producto de condensación de alcoholes alifáticos C_{10-22} teniendo desde 8 a 18 átomos de carbono, con desde 10 hasta 30 moles de óxido de etileno por mole de alcohol.
- 15.
- 20.(4) Óxidos de amina y fosfina terciarios de cadena larga correspondientes a la siguiente fórmula general: $R_1R_2R_3X \rightarrow O$, en donde X representa un átomo de nitrógeno o un átomo de fósforo, R_1 es un radical alquilo desde 8 aproximadamente hasta 18 átomos de carbono, R_2 y R_3 son cada uno de ellos radicales metilo o etilo. La flecha en la fórmula es una representación convencional de un enlace semi-polar. Ejemplos de tales óxidos adecuados para usarse en presente invención incluyen óxido de dimetildodecilamina y óxido de dimetiloctilamina, óxido de
- 25.



dimetildodecilsulfina, y óxido de etilmetiltetradecilsulfina.

- (5) sulfóxidos de dialquilo correspondientes a la fórmula general $RR'S \rightarrow O$, en donde R es un radical alquilo, alqueno, beta- o gamma-monohidroxi alquilo o un radical alquilo o beta- o gamma-monohidroxi alquilo conteniendo uno o dos otros átomos de oxígeno en la cadena. Los grupos R alcanzando desde 10 hasta 18 átomos de carbono en longitud de cadena, y en donde R' es metilo o etilo. Ejemplos de compuestos sulfóxidos adecuados son: sulfóxido de dodecil metilo y sulfóxido de 3-hidroxi-tridecil metilo.
- 5.
- 10.
- (c) Los detergentes sintéticos anfóteros pueden describirse ampliamente como derivados de aminas alifáticas secundarias y terciarias, en los cuales el radical alifático puede ser de cadena recta o ramificada y en donde uno de los substituyentes alifáticos contiene desde aproximadamente 8 hasta 18 átomos de carbono y uno contiene un grupo solubilizante en agua aniónico. Ejemplos de compuestos que caen dentro de esta definición son: sodio-3-dodecilaminopropionato y sodio-3-dodecilaminopropansulfonato.
- 15.
- 20.
- (d) Los detergentes sintéticos zwitteriónicos pueden describirse ampliamente como derivados de compuestos de amonio cuaternario alifáticos en los cuales el radical alifático puede ser de cadena recta o ramificada y en donde uno de los substituyentes alifáticos contiene desde 8 aproximadamente hasta 18 átomos de carbono y uno contiene un grupo solubilizante en agua aniónico. Ejemplos de compues-
- 25.



tos que caen dentro de esta definición son: 3-(N,N-dimetil-N-hexadecilamonio)propano-1-sulfonato y 3-(N,N-dimetil-N-hexadecilamonio)-2-hidroxiopropan-1-sulfonato, los cuales son especialmente preferidos por sus excelentes características de detergencia.

5.

Los detergentes aniónicos, iniónicos, anfotéricos y zwitteriónicos mencionados arriba pueden usarse solos o en combinación en la práctica de la presente invención. Los ejemplos dados arriba son meramente ilustraciones específicas de los numerosos detergentes que pueden encontrar aplicación dentro del alcance de esta invención.

10.

Los coadyuvantes que pueden usarse en las composiciones de la presente invención incluyen las sales coadyuvantes alcalinas inorgánicas hidrosolubles, usadas como tales o en combinación con sales coadyuvantes alcalinas orgánicas. Sales coadyuvantes inorgánicas adecuadas son los polifosfatos solubles tales como pirofosfato y tripolifosfato de sodio o de potasio, además silicato de sodio, carbonato de sodio y borato de sodio. Sales coadyuvantes orgánicas adecuadas son los etilendiamintetraacetatos y nitrilotriacetatos de sodio y de potasio, los difosfonatos de alquilo inferior de sodio y de potasio tales como trisodio etilen-1-hidroxi-1,1-difosfonato, las sales de metal alcalino de los ácidos fíticos tales como fitato de sodio, y mezclas de dichas sales coadyuvantes orgánicas e inorgánicas.

15.

20.

25.

Las composiciones detergentes contienen preferiblemente un coadyuvante y un detergente en la relación de peso desde 1:3 aproximadamente hasta 10:1. La relación preferida de coadyuvante a detergente es desde 1:2 aproximadamente hasta 5:1.

373843



En la formulación detergente terminada de esta invención estarán presentes amenudo cantidades menores de materiales que hacen el producto más atractivo.

Los siguientes se mencionan a manera de ejemplo. Car-

5. boximetilcelulosa, en lo adelante designada como CMC, sódica puede ser añadida en cantidades menores para inhibir la redeposición de suciedad. Un inhibidor de deslustre tal como benzotriazol o etilentiourea puede también añadirse en cantidades hasta aproximadamente 2%. Fluorescentes, perfume y color aunque no son esenciales en las
10. composiciones de la invención, pueden añadirse en pequeñas cantidades. Un material alcalino o un alcali tal como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio puede añadirse en pequeñas cantidades como ajustadores suplementarios de pH. Pudieran también ser mencionados como aditivos adecuados; bacterioestáticos, sulfato de sodio y carbonato de sodio, bactericidas y enzimas.
- 15.

- Inhibidores de corrosión se usan también generalmente. Los silicatos solubles son inhibidores altamente efectivos y pueden usarse para ciertas fórmulas de esta invención a niveles desde 3% aproximadamente hasta 8%. Silicatos de metal alcalino, preferiblemente sodio o potasio, teniendo una relación de peso de $SiO_2:M_2O$ desde 1:1 hasta 2.8:1 pueden ser usados. M en esta relación se refiere a sodio o potasio. Un silicato de sodio teniendo una relación de $SiO_2:Na_2O$ desde 1.6:1 aproximadamente hasta 2.45:1 es especialmente preferido por razones de economía y efectividad.
- 20.

25. En vista de la creciente aceptación por el público en general de las composiciones detergentes reforzadas con agentes blanqueadores oxigenados para virtualmente todas las situaciones de



lavado y limpieza especialmente lavandería, resulta una contribución muy significativa de esta invención el hacer posible un producto detergente mejorado que proveerá niveles de blanqueo superiores a los de un producto normalmente reforzado, a consecuencia del uso adecuado del oxígeno activo presente en las soluciones de blanqueo y de lavado, los copolímeros influenciando positivamente las propiedades de mantenimiento de blancura de las soluciones de lavado.

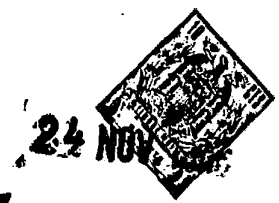
Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar, pero no limitan las composiciones novedosas de la presente invención. Todos los porcentajes en los ejemplos son en peso.

EJEMPLO I

Una composición blanqueadora y detergente granular descrita más abajo, se prepara haciendo una suspensión de los agentes tensioactivos y coadyuvantes secando por aspersion dicha suspensión y mezclando el perborato, copolímero y perfume con el producto secado por aspersion. El producto final consiste de:

- 12% sulfonato de alquilbenceno sódico (promedio de longitud de cadena 11.8),
 - 5% ácidos grasos de aceite de pescado hidrogenado (peso molecular promedio 285),
 - 3% condensado óxido de etileno- alcohol de sebo (promedio unidades de etileno 11),
 - 35% tripolifosfato de sodio,
 - 5% silicato de sodio,
 - 3% copolímero anhídrido maleico-éter metilvinílico (viscosidad específica: aproximadamente 0.4)
 - 30% perborato de sodio tetrahidrato
- El resto: sulfato de sodio, CMC; perfume,

El copolímero anhídrido maleico-éter metil vinílico



373843

(relación de monómeros 1:1) puede reemplazarse con copolímero anhídrido maleico-etileno. En base de igual porcentaje, o por las sales disódicas de uno o de ambos de dichos polímeros.

5. El perborato de sodio tetrahidrato puede reemplazarse en base de igual porcentaje por el carbonato peroxihidratò, $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$, o por el pirofosfato de sodio peroxihidrato $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

EJEMPLO II

10. Se preparó una composición detergente haciendo una suspensión con el detergente y los coadyuvantes, secando por aspersión la suspensión y añadiendo el copolímero, perfume, y perborato al producto secado por aspersión. El producto final consistió de:

15. 6% sodio 3-(N,N-dimetil-s-tetradecilamonio)-2-hidroxi-propano-1-sulfonato,
40% tripolifosfato de sodio,
25% perborato de sodio tetrahidrato,
15% sulfato de sodio, humedad, perfume,
20. 5% copolímero anhídrido maleico-éter metil vinílico (viscosidad específica: 0.4),
9% silicato de sodio

25. El porcentaje de oxígeno activo disponible en una solución de lavado, conteniendo 0.5% en peso de dicha composición detergente, calentada a 92°C, fué, de acuerdo con el método usual del permanganato, después de 10 minutos: 77%, y después de 20 minutos: 6.5%.

373843.24



Prendas de vestir muy sucias, lavadas durante 30 minutos con dicha composición detergente, fueron completamente limpiadas y blanqueadas.

Otras composiciones adecuadas son:

5.

EJEMPLO III

- 6% de sulfonato de alquibenceno sódico C₁₁₋₁₃
- 3% sulfato de alquilo sódico de sebo
- 4% de condensado de polioxietileno polioxipropileno (peso molecular del polioxipropileno 1750, polioxietileno: 60% en peso),
- 10. 2% ácido graso de aceite de pescado hidrogenado (promedio de peso molecular 285),
- 40% de pirofosfato de sodio,
- 30% de perborato de sodio tetrahidrato
- 15. 5% de copolímero anhídrido maleico-etileno
- 10% de sulfato de sodio, humedad, CMC, abrillantador

EJEMPLO IV

- 5% de condensado óxido de etileno alcohol de sebo (promedio de unidades óxido: 11),
- 20. 2% ácido graso de aceite de pescado hidrogenado (promedio peso molecular 285),
- 40% de tripolifosfato de sodio,
- 30% de perborato de sodio tetrahidrato,
- 2% de anhídrido maleico-éter metilvinílico,
- 25. 16% de sulfato de sodio,
- 5% de perfume, silicato de sodio, humedad

-27 37384324 NOV



EJEMPLO V

- 8% de sulfonato de alquilbenceno sódico $C_{11.8}$,
4% de condensado polioxietileno polioxipropileno (peso molecular de polioxipropileno 1750, polioxietileno 80% en peso),
5. 27% de tripolifosfato de sodio,
8% de pirofosfato de sodio
20% de pirofosfato de sodio peroxihidrato,
2% de copolímero anhídrido maleico-éter metilvinílico,
6% de silicato de sodio,
10. 25% de sulfato de sodio, y cantidades menores de CMC, perfume.

EJEMPLO VI

- 5% de sal sódica de ácidos grasos C_{12-18} ,
10% de condensado óxido de etileno-nonilfenol (promedio de unidades óxido: 8),
15. 40% de tripolifosfato de sodio,
25% de perborato de sodio tetrahidrato,
5% de anhídrido maleico-éter metil vinílico
20. El resto (sulfato de sodio, humedad, silicato de sodio, CMC).

La descripción y los ejemplos precedentes describen e ilustran ciertas modalidades operables y preferidas de la presente invención. No se intenta que la invención deba quedar limitada por los mismos ya que variaciones y modificaciones de la misma serán obvias para aquellos expertos en el arte. Todas las cuales están dentro del espíritu y alcance de esta invención.

373843



N O T A

- 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 Francia con el número PV. 175.556 de 27 de noviembre de 1968, accogiéndose 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 veinte años en España sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION BLANQUEADORA, caracterizándose por lo siguiente:
5. 15. 1.- Procedimiento para la preparacion de una composición blanqueadora, caracterizado porque comprende mezclar (a) desde 0 % aproximadamente hasta 50% en peso de un agente tensioactivo seleccionado del grupo consistente de detergentes aniónicos, anfotéricos, zwitteriónicos e iniónicos y mezclas de los mismos, con (b) desde 10% aproximadamente hasta 20. 80% en peso de una sal coadyuvante inorgánica hidrosoluble, o mezclas de las mismas, sola o en combinación con una sal coadyuvante orgánica hidrosoluble, o mezclas de las mismas, con (c) desde 0,1 % aproximadamente hasta 5% en peso de oxígeno activo en la forma de un compuesto de adición hidrosoluble 25. de peróxido de hidrógeno, y con (d) desde 0,25 % aproximadamente hasta 10% en peso de un copolímero hidrosoluble de: 1. un compuesto vinílico teniendo la fórmula general $RCH = CHR$, en donde una R representa un átomo de hidrógeno, y la otra R representa un radical éter alquilo C_{1-4} o un átomo de hidrógeno, y



24 NOV 1968

2. anhídrido maleico, o la correspondiente sal de metal alcalino o de amonio de dicho copolímero.

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende mezclar (a) desde 5% aproximadamente hasta 20% en peso de un agente tensioactivo seleccionado del grupo consistente de detergentes aniónicos, anfotéricos, zwitteriónicos, e iniónicos y mezclas de los mismos, con (b) desde 15% aproximadamente hasta 60% de una sal coadyuvante inorgánica, con (c) desde 0,5 aproximadamente hasta 5% en peso de oxígeno activo, en la forma de un compuesto de adición de peróxido de hidrógeno inorgánico, y con (d) desde 0,5 %aproximadamente hasta 5% en peso de un copolímero hidrosoluble de: 1. un compuesto vinílico de la fórmula general $RCH = CHR$, en la cual una R representa un átomo de hidrógeno y la otra R representa un radical $-OCH_3$ o un átomo de hidrógeno y, 2. un anhídrido maleico, o la sal de metal alcalino de amonio correspondiente del mismo.

10.

15.

20. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el agente tensioactivo es un detergente aniónico.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el agente tensioactivo es un producto de reacción de ácido sulfúrico y alcoholes grasos C_{10-18} o alquilbencenos C_{9-15} y la sal de metal alcalino del mismo.

25. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el agente tensioactivo es un detergente iniónico.

6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2,

373843



caracterizado porque el agente tensioactivo es un detergente zwitteriónico.

5. 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el oxígeno activo está presente en forma de perborato de sodio tetrahidratado.

8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el oxígeno activo está presente en forma de pirofosfato de sodio peroxihidratado.

10. 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la sal coadyuvante es un fosfato de sodio, preferiblemente tripolifosfato de sodio.

10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque dicho copolímero es un copolímero de anhídrido maleíco-éster metil vinílico.

15. 11.-Procedimiento para la preparación de una composición blanqueadora, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

20.

Madrid,
THE PROCTER & GAMBLE COMPANY,