

417385

417385

PATENTE DE INVENCION  
ES 4551.

F.C-25-G-75

Int. Cl.: C11D

# Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN MEDIO AUXILIAR  
DE BLANQUEO.-

*Solicitante:* HENKEL & CIE. GmbH., entidad alemana, residente en  
Henkelstrasse 67, 4000 Düsseldorf-Holthausen, Repú-  
blica Federal Alemana.-

Se conocen medios de lavado que, junto a las usuales sustancias activas de lavado, que actúan como limpiadoras, estructuras salinas y percompuestos, que actúan como blanqueadores, contienen los así denomina-  
5. dos activadores de blanqueo. Dichos activadores están

417385

- 2 -



- formados por derivados de ácidos carbónicos, que reaccionan con los percompuestos, con formación de perácidos y, con el fin de elevar el efecto de blanqueo de la mezcla, respectivamente un blanqueante que posibilite proporcionalmente el descenso de la temperatura de lavado. El almacenamiento de un medio de lavado semejante plantea, sin embargo, serios problemas, puesto que, bajo la acción de la elevada humedad del aire, ya a temperatura ambiente pueden reaccionar entre si los percompuestos y los activadores de blanqueo, lo que conduce a una pérdida del oxígeno activo. Si están presentes materiales sensibles a la oxidación, tales como abrillantadores ópticos, estos pueden ser destruidos por dicha oxidación. Frecuentemente se presenta al mismo tiempo un olor desagradable, procedente de los productos de descomposición volátiles. Pero incluso en medios de lavado, donde los percompuestos están preservados por medio de sustancias envolventes, o se guardan por separado de los restantes componentes del medio de lavado, para eliminar un contacto con los restantes componentes, pueden presentarse dificultades. Como los activadores de blanqueo representan unos medios de acilación muy reactivos estos pueden reaccionar con los componentes del medio de lavado sensibles, por ejemplo materiales aromatizantes o abrillantadores ópticos y perjudicarlos en sus propiedades.

- Ya se ha propuesto purificar los abrillantadores ópticos de una manera determinada, con el fin de impedir la formación de productos de olor desagradable. Con ello, el problema de una reducción de la retención de material activador de ácido, no ha sido, sin embargo, resuelto. Ulteriormente se recomendó dotar las partículas pulverulentas compuestas, de activador de blanqueo, de una envoltura, con el fin de suprimir un

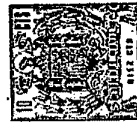
417385



- contacto entre activador y percompuestos. Como sustancias de recubrimiento se recomiendan las sales inorgánicas cristalizadas, por ejemplo sulfato sódico, materiales de elevado peso molecular, tales como polietilenglicol, polivinilalcohol y éter de celulosa o materiales grasos, tales como ácidos grasos, alcoholes grasos o alquilolamidas de ácidos grasos. Para ello el medio de recubrimiento debe pulverizarse o granularse, en forma de disolución, sobre el activador. Se ha observado, sin embargo, que dicho tratamiento de preservación no conduce a una mejora digna de mención de la estabilidad al almacenamiento, especialmente cuando el medio de recubrimiento está formado por compuestos solubles en agua. La aplicación de medios de recubrimiento insolubles en agua conduce, en los procedimientos conocidos, ciertamente a una mejora de la estabilidad al almacenamiento; las partículas recubiertas no se disuelven, sin embargo, o se disuelven solamente con gran lentitud en agua fría, respectivamente en agua para colada templada, por lo cual las partículas se sedimentan sobre los artículos textiles y pueden conducir a la formación de manchas, o bien a una insuficiencia del efecto de blanqueo a baja temperaturas.
- Existía por lo tanto la tarea de desarrollar un procedimiento que condujese a un producto con mejor estabilidad al almacenamiento y con suficiente solubilidad en agua fría.
- El objeto de la invención es, así pues, un procedimiento para la obtención de un medio auxiliar de blanqueo, útil para su aplicación en medios de blanqueo y de lavado de forma pulverulenta, caracterizado porque se pulveriza una mezcla homogénea, fundida, compuesta de:
- a) 10 a 70 % en peso al menos de un compuesto de efecto activador para los percompuestos, del tipo de los compuestos N-aci-

417385

- 4 -



- lo y O-acilo así como de los ésteres de ácidos carbónicos y de ácidos pirocarbónicos, cuyo grado de activación para percompuestos sea superior a 3,
5. b) 30 a 90 % en peso de una mezcla de 2 a 10 partes en peso de ácidos grasos preponderantemente saturados, con 12 a 24 átomos de carbono y 1 parte en peso de alcoholes alifáticos con 10 a 20 átomos de carbono, cuyos alcoholes, en caso dado, pueden mostrar hasta 5 grupos de glicoléter, por medio de una tobera o de un disco pulverizador, en una cámara de caída, en la que
10. reina una temperatura de al menos 10°C por debajo del punto de solidificación de la mezcla anteriormente citada.

- Preferentemente se combinan los medios auxiliares de blanqueo con ulteriores componentes de medio de blanqueo en forma pulverulenta, particularmente percompuestos granulares hasta pulverulentos, que en disolución acuosa liberen peróxido de hidrógeno. En estas mezclas debe ascender la proporción en peso entre los medios auxiliares de blanqueo y los percompuestos entre 1:5 y 5:1, y seleccionarse de manera que estén presentes 0,05 a 2 moles de activador por átomo-gramo de oxígeno
15. activo.
- 20.

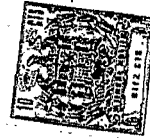
- Como activadores para los percompuestos suministradores de  $H_2O_2$  en agua, sirven determinados compuestos N-acilo, O-acilo, que forman perácidos orgánicos con este  $H_2O_2$ , así como ésteres de ácidos carbónicos o bien pirocarbónicos, cuyo grado de activación para los percompuestos (= título) sea al menos
25. de 3, con preferencia al menos de 4,5. Dicho grado de activación se determina de la manera siguiente:

- Disoluciones que contienen 0,615 g/l de  $NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$  (4 mMol/l) y 2,5 g/l de  $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ , se mezclan, después de un calentamiento a 60°C, con 4 mMol/l de activador y
- 30.

- se mantienen durante 5 minutos bajo agitación a la temperatura indicada. Entonces se vierten 100 ml de este líquido sobre una mezcla de 250 g de hielo y 15 ml de ácido acético glacial y se valora inmediatamente después de la adición de 0,35 g de yoduro potásico, con disolución de tiosulfato sódico 0,1 N y almidón como indicador; la cantidad en ml de disolución de tiosulfato aquí consumida es el grado de activación (= título); para un 100 % de activación de los peróxidos puestos en juego serían precisos 8,0 ml.
- 5.
10. De entre los tipos de activadores aún por describir más adelante son especialmente apropiados los compuestos con un punto de fusión de al menos 70°C, especialmente de al menos 100°C y con mayor preferencia de al menos 150°C. Además, el peso equivalente de dicho compuestos debe ser como máximo 170
15. (por peso equivalente se entiende aquí el cociente entre el peso molecular y el número de restos acilo, o bien de restos de ácido carbónico o de ácido pirocarbónico existentes en la molécula) especialmente como máximo 130 y particularmente como máximo 110. Entre los activadores utilizables según la presente invención encuentran:
20. a) Aminas N-diaciladas y N,N'-tetraaciladas, tales como N,N,N',N'-tetraacetil-metilendiamina, respectivamente -etilendiamina, N,N-diacetil-anilina y N,N-diacetil-p-toluidina, respectivamente hidantoinas 1,3-diaciladas, tales como por ejemplo los compuestos 1,3-diacetil-5,5-dimetilhidantion y 1,3-dipropionilhidantoína;
25. b) N-alquil-N-sulfonil-carbonamidas, por ejemplo, los compuestos N-metil-N-mesil-acetamida, N-metil-N-mesil-benzamida, N-metil-N-mesil-p-nitrobenzamida, y N-metil-N-mesil-p-metoxibenzamida;
- 30.

417385

- 6 -



- c) Hidrazidas cíclicas N-aciladas, triazoles acilados o urazoles, por ejemplo hidrazida del ácido monoacetilmaleico;
- d) Hidroxilaminas O,N,N-trisustituidas, tales como O-benzoil-N,N-succinilhidroxilamina, O-acetil-N,N-succinil-hidroxilamina, O-p-metoxibenzoil-N,N-succinil-hidroxilamina, O-p-nitrobenzoil-N,N-succinil-hidroxilamina y O,N,N-triacetil-hidroxilamina;
5. e) N,N'-diacil-sulfurilamidas, por ejemplo N,N'- dimetil-N,N'-diacetil-sulfurilamida y N,N'-dietil -N,N'-dipropionil-sulfurilamida;
10. f) Triacilcianuratos, por ejemplo triacetilcianurato y tribenzoilcianurato;
- g) Anhídridos de ácidos carbónicos, tales como anhídrido benzoico, anhídrido m-cloro-benzoico, anhídrido ftálico y anhídrido 4-cloroftálico;
15. h) Esteres de azúcares, por ejemplo pentaacetato de glucosa;
- i) 1,3- Diacil-4,5-diaciloxi-imidazolidinas, por ejemplo 1,3-diformil-4,5-diacetoxi-imidazolidina, 1,3-diacetil-4,5-diacetoxi-imidazolidina, 1,3-diacetil-4,5-dipropioniloxi-imidazolidina;
20. j) Tetraacetilglicolurilo y tetrapropionilglicolurilo;
- k) 2,5-Dicetopiperazinas diaciladas, tales como 1,4-diacetil-2,5-dicetopiperazina, 1,4-dipropionil-2,5-dicetopiperazina y 1,4-dipropionil-3,6-dimetil-2,5-dicetopiperazina;
25. l) Productos de acilación de propilen-diuria tales como 2,2-dimetilpropilen-diurea (2,4,6,8-tetraaza-biciclo-(3,3.1)-nonan-3,7-diona así como su 9,9-dimetilderivado), particularmente la tetraacetil- o la tetrapropionil-propilendiurea, así como sus dimetilderivados;
30. m) Esteres de ácidos carbónicos, por ejemplo la sal sódica del



ácido p(etoxicarboniloxi)-benzoico y del ácido p-(propoxicarboniloxi)benzolsulfónico.

De interés especial es el tetraacetilglicolurilo mencionado bajo j)

5. Durante la activación de los percompuestos por medio de los compuestos de N-acilo y de O-acilo mencionados, son liberados ácidos carbónicos, tales como, por ejemplo, ácido acético, ácido propiónico, ácido benzoico y se recomienda, para ligar estos ácidos carbónicos, agregar las cantidades correspondientes de álcali. En el caso de activadores eficaces se aprecia ya una activación con el empleo de cantidades de 0,05 moles de activador por átomo-gramo de oxígeno activo. Con preferencia se trabaja con 0,1 a 1 mol de activador; la cantidad puede desde luego elevarse hasta 2 moles de activador por átomo-gramo de oxígeno activo.
- 10.
15. Acidos grasos apropiados, que están presentes en las partículas pulverulentas de activador, son ácidos grasos saturados e hidroxiaácidos grasos saturados con 12 a 24 átomos de carbono así como sus mezclas, tales como los ácidos láurico, mirístico, palmítico, esteárico, aráquinico, behénico y lignocérico, así como los ácidos oxiesteárico y dioxiesteárico. Siempre que se empleen mezclas de ácidos grasos de origen natural o bien ácidos grasos hidrogenados, estos pueden contener también ácidos grasos saturados con 8 a 10 átomos de carbono,
- 20.
25. o bien ácidos grasos insaturados, por ejemplo ácido oléico, pero sin embargo, la proporción de los ácidos de bajo peso molecular, respectivamente de los ácidos insaturados, debe ser menor del 20 % en peso y, especialmente, menor del 10 % en peso en total de los ácidos grasos presentes. La composición
30. de la mezcla de ácidos grasos debe ser especialmente limitada

417385

- 8 -



de modo que el reblandecimiento o bién el punto de fusión permanezca por encima de 40°C.

5. Los alcoholes, en caso dado alcoxilados, presentes en la mezcla de activador de blanqueo y de los ácidos grasos, pueden ser de origen natural o sintético, tales como los decil-lauril-, miristil-, cetil- y araquil-alcoholes, así como sus mezclas, por ejemplo, los alcoholes de coco o de sebo, además los oxo-alcoholes o alcoholes procedentes de la oxidación de parafinas. Pequeñas proporciones de alcoholes insaturados pueden estar presentes. Preferentemente los alcoholes estarán saturados. Siempre que se empleen alcoholes alcoxilados, es decir etoxilados y/o propoxilados, el número de grupos alquilenoxi, particularmente de los grupos etilenoxi, debe elegirse de modo que no exista ningún compuesto soluble en agua, es decir, que debe ascender como máximo a 5 y, preferentemente, como máximo a 3. También se pueden emplear mezclas de alcoholes alcoxilados y no alcoxilados. Preferentemente se parte de alcoholes grasos saturados con 12 a 18 átomos de carbono y de sus mezclas.

10. La proporción en peso entre el ácido graso y el alcohol, en caso dado etoxilado, debe ascender de 10 : 1 a 2 : 1, especialmente de 5 : 1 a 3 : 1.

15. Las partículas que contienen el activador debe estar presentes aproximadamente en forma de gotas hasta bolas y, un 70 % en peso al menos, preferentemente más del 90 % en peso, debe mostrar un diámetro medio comprendido entre 0,1 y 1,6 mm. Su composición debe ser ampliamente homogénea, la superficie lisa. Las partículas pulverulentas, que cumplen dichas condiciones, se obtienen homogenizando el activador de blanqueo, los ácidos grasos y el alcohol, en caso dado alcoxilado, a una temperatura que sea superior al punto de fusión de los ácidos

20.

25.

30.

- grasos y del alcohol, y pulverizando, por ejemplo, por medio de una tobera bajo una presión elevada, en una cámara de caída, en la que reina una temperatura que se encuentra por debajo del punto de solidificación de la mezcla. El orificio de la tobera de pulverización debe mostrar un diámetro comprendido entre 0,3 y 2,5, preferentemente comprendido entre 0,6 y 1,8 mm. La presión, con la cual el fundido es conducido a la tobera, debe ascender entre 10 y 30, preferentemente entre 15 y 25 g/cm<sup>2</sup>. En lugar de una tobera puede emplearse también un disco de pulverización giratorio, que puede estar provisto de orificios de salida de forma redonda o de ranura. La velocidad periférica de dicho disco, que generalmente presenta un diámetro comprendido entre 150 y 300 mm, y que gira a una velocidad de 800 a 10.000 vueltas por minuto, debe estar comprendida entre 5 y 150 m/s., preferentemente comprendida entre 10 y 100 m/s. La cámara de caída, en la cual solidifican las partículas pulverizadas, está formada, preferentemente, por una cámara cilíndrica, que está equipada con conductos para aire frío y en cuya parte inferior, cónica, está previsto un dispositivo de extracción para el polvo. El aire frío, cuya temperatura permanece al menos 10°C por debajo del punto de solidificación de la mezcla y que, por ejemplo está comprendida entre -10°C y +40°C, puede ser conducido en corriente paralela o en contracorriente.
- Al emplear productos de partida técnicamente puros, las partículas pulverizadas pueden presentar un color propio característico. Dicho color característico puede ser recubierto o cambiado por medio de la adición de materiales colorantes o pigmentos, antes de la pulverización o recubrimiento del granulado obtenido con pigmentos, por ejemplo con óxido de titanio.

417385



5. Los agentes de blanqueo se pueden presentar por si solos, en mezcla con percompuestos o en mezcla con agentes de lavado libres de agentes de blanqueo, o conteniendo agentes de blanqueo, en forma pulverulenta hasta granulada. Estos agentes de lavado se componen de como mínimo un compuesto de la clase de las sustancias activas de lavado anionicas, zwitteriónicas y no iónicas, como mínimo de un compuesto de la clase de polimerofosfatos, agentes secuestrantes y alcalis de lavado, así como mínimo de un compuesto de la clase de los blanqueadores ópticos.

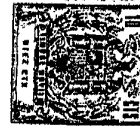
10. Como percompuestos que en solución acuosa liberan peróxido de hidrógeno, entran en consideración, además de los peróxidos alcalinos, en primer lugar los perhidratos, por ejemplo, el perborato sódico anhidro o conteniendo agua de cristal, además, los percarbonatos, perpirofosfatos y perislicatos alcalinos, así como el perhidrato de úrea. Con preferencia se emplea el tetrahidrato de perborato de sodio.

15. La granulometría media de los percompuestos y de los componentes pulverulentos, en caso dado a emplear adicionalmente, deberá ascender de 0,1 a 2 mm. El tamaño de los gránulos de los percompuestos, así como, en caso dado, de los ulteriores componentes pulverulentos, no es crítico, pero se deberá seleccionar, sin embargo, de manera que como mínimo un 50 % y preferentemente más de un 80 % de los gránulos tengan un diámetro de 0,05 como mínimo y no superior a 2,5 mm, para, por una parte, evitar la formación de polvo y, por otra parte, para mantener la mezcla pulverulenta aún fácilmente transportable y fluida. Se debe evitar grandes variaciones en la granulometría de los distintos componentes pulverulentos para evitar una sedimentación indeseada de los gránulos finos, específicamente más

20.

25.

30.



pesados, en el fondo de los recipientes de embalaje durante el transporte.

5. La reunión de los distintos componentes pulverulentos a una mezcla pulverulenta homogénea, o bién la adición de ulteriores componentes pulverulentos, se efectúa en forma en si conocida con dispositivos mezcladores usuales, debiéndose mantener en lo posible la contextura de los componentes individuales.

10. Sustancias activadoras de lavado apropiadas, que pueden estar contenidas en el medio de lavado formado por componentes pulverulentos, son aquellos del tipo sulfonato o sulfato, por ejemplo, los alquilbencenosulfonatos, en particular el n-dodecilbencenosulfonato, además, los olefinsulfonatos, tal y como se obtienen por ejemplo, por sulfonación de monoolefinas alifáticas primarias o secundarias con anhídrido sulfúrico
15. en estado gaseoso y a continuación hidrólisis alcalina o ácida, así como los alquilsulfonatos, tales como los obtenidos a partir de n-alcanos por sulfocleración o sulfoxidación e hidrólisis enlazante, bién por neutralización, o bién por adición de bisulfito con olefinas. Son además apropiados los ésteres de ácidos grasos alfa-sulfonados, los alquilsulfatos primarios y secundarios, así como los sulfatos de alcoholes y alquifenoles etoxilados o propoxilados de alto peso molecular.

20. Otros materiales en bruto de lavado, apropiados, aniónicos, son los jabones alcalinos de ácidos grasos de procedencia natural o sintética, por ejemplo el jabón sódico de ácidos grasos de coco, se semillas de palma o de sebo. Como medios de lavado en bruto zwitteriónicos son apropiadas las alquilbetainas y particularmente las alquilsulfobetainas, por ejemplo, el
25. 3-(N,N-dimetil-N-alquilamonium)-propan-1-sulfonato y el 3-(N,N-dimetil-N-alquilamonium)-2-hidroxipropan-1-sulfonato.
- 30.



- Los materiales de lavado en bruto aniónicos pueden presentarse en forma de sales sódicas, potásicas o amónicas, así como en forma de sales orgánicas básicas, tales como mono-, di- o trietanolamina. Siempre que los compuestos aniónicos y zwitteriónicos mencionados posean un resto hidrocarburo alifático, Este deberá ser, preferentemente, de cadena recta con 8 a 22 átomos de carbono. En los compuestos con un resto hidrocarburo aralifático, las cadenas alquilo preferentemente no ramificadas contendrán 6 a 16 átomos de carbono en promedio.
- 5.
10. Como sustancias activas de lavado, tensioactivas, no iónicas, entran en consideración, en primer lugar, los derivados de poliglicoléter de alcoholes, ácidos grasos y alquifenoles de contienen de 3 a 30 grupos de glicoléter y 8 a 20 átomos de carbono en el resto hidrocarbonado. Particularmente apropiados son los derivados de poliglicoléter, en los que el número de grupos de etilenglicol asciende a un número comprendido entre 5 a 15 y cuyo resto hidrocarbonado se deriva de alcoholes primarios de cadena recta con 12 a 18 átomos de carbono o de alquifenoles con una cadena alquílica recta, que contiene de 6 a 14 átomos de carbono.
- 15.
20. Otros agentes de lavado en bruto no iónicos adecuados son los productos de adición de óxido polietilénico hidrosolubles, conteniendo 20 a 250 grupos de etilenglicoléter y 10 a 100 grupos de propilenglicoléter, con polipropilenglicol, etilendiaminopolipropilenglicol y alquilpolipropilenglicol con 1 a 10 átomos de carbono en la cadena de alquilo. Los mencionados compuestos contienen generalmente de 1 a 5 unidades de etilenglicol per unidad de propilenglicol. También se pueden emplear los compuestos no iónicos del tipo de los aminóxidos y sulfóxidos, que en caso dado también pueden estar etoxilados.
- 25.
- 30.



- El componente pulverulento que contiene agente de lavado puede contener además polimerofosfatos, especialmente el trifosfato pentasódico. Los trifosfatos se pueden presentar también en mezcla con fosfatos más altamente condensados, tales como tetrafosfatos, o sus productos de hidrólisis, tales como pirofosfatos ácidos o neutros.
- 5.
- Los fosfatos condensados pueden estar reemplazados también, total o parcialmente, por medios secuestrantes, por ejemplo ácidos aminopolicarbónicos. Entre estos se encuentran particularmente las sales alcalinas de los ácidos nitrilotriacético y etilendiaminotetraacético. Son, además, apropiadas las sales de los ácidos dietilentriaminopentaacético así como de los homólogos superiores de los citados ácidos aminopolicarbónicos. Dichos homólogos pueden obtenerse, por ejemplo, por polimerización de un éster, de una amida o de un nitrilo de la aziridina del ácido N-acético y saponificación enlazante a sales carboxílicas o por reacción de poliaminas con un peso molecular comprendido entre 500 y 10.000 con sales de ácido cloroacético o bromoacético en medio alcalino. Otros ácidos aminopolicarboxílicos apropiados son la poli-(N-ácido succínico)-etilenimina y la poli-(N-ácido tricarbálico)-etilenimina, con un peso molecular medio comprendido entre 500 y 500.000, que se obtienen de modo análogo a los derivados del ácido N-acético.
- 10.
- 15.
- 20.
- Además entran en consideración, como medios secuestrantes, los compuestos exentos de nitrógeno, por ejemplo las sales solubles en agua, potásicas, y especialmente sódicas, de ácidos hidroxicarboxílicos o éter-carboxílicos excedentes, tales como ácido citrónico, ácido glucónico, ácido glucorónico y ácido oxiacético, así como ácidos policarboxílicos de elevado peso molecular, por ejemplo, de polimerizados etilén-
- 25.
- 30.



- camente insaturados de ácidos mono-, di- y tricarbóxicos, tales como ácido acrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citrónico, ácido aconítico, ácido mesacónico y ácido metilénmalónico. También son utilizables los copolimerizados de dichos ácidos carboxílicos entre si o con otros materiales copolimerizados, tales como, por ejemplo, los hidrocarburos insaturados etilénicos, como etileno, propileno, isobutileno y estireno, con ácidos monocarboxílicos etilénicamente insaturados, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido croténico y ácido 3-butencarbónico o con otros alcoholes etilénicamente insaturados, éteres, ésteres, amidas y nitrilos, tales como vinilalcohol, alilalcohol, vinilmetiléter, acroleína, acetato de vinilo, acrilamida y acrilonitrilo. Igualmente son adecuados los copolímeros de ácidos mono-, di- y tricarbóxicos etilénicamente insaturados y otros muchos compuestos etilénicamente insaturados de diferentes estructura. Los polímeros y copolímeros muestran un grado de polimerización de 3 a 6.000 y deben contener, por cada 3 unidades monómeras, de 1 a 9, preferentemente de 2 a 9 grupos carboxílicos activos en la estructura salina.
5. Como otros formadores de sales entran en consideración los llamados lavadores alcalinos, tales como silicatos alcalinos, particularmente silicato sódico, en el que la proporción  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  está comprendida entre 1 : 3,5 y 1 : 1, así como carbonatos, bicarbonatos y boratos sódicos y potásicos. La cantidad del material activo alcalino, con inclusión del lavador alcalino y fosfatos, debe ser tal que el valor del pH de una lejía de colada, dispuesta para ser usada, ascienda a un valor comprendido entre 9 y 11 y que, durante el proceso de lavado, debido al consumo de álcali por la hidrólisis
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



del activador de blanqueo, no descienda a un valor inferior a 8.

5. Por medio de una combinación apropiada de diferentes materiales de lavado en bruto, tensioactivos o bien formadores de sales, entre si, puede obtenerse en muchos casos un aumento del efecto, por ejemplo, una mejora de la fuerza de lavado o una reducción de la formación de espuma. Dichas mejoras son posibles, por ejemplo, por combinación de compuestos aniónicos con compuestos no iónicos y/o zwitteriónicos entre si o por
10. medio de mezclas de materiales brutos de lavado de igual tipo, que se diferencian con respecto a su estructura en el número de átomos de carbono, en el número y disposición de los dobles enlaces o de las ramificaciones de las cadenas en el resto hidrocarbonado. Del mismo modo pueden emplearse mezclas activas sinérgicas de formadores de sales inorgánicos y orgánicos, así
15. como combinarse con las mezclas anteriormente citadas.

- Los medios de lavado pueden contener ulteriores blanqueadores ópticos, particularmente derivados de los ácidos diaminoestilbendisulfónicos, así como de sus sales de metales alcalinos. Por ejemplo son adecuadas sales del ácido 4,4'-bis(-2"-anilino-4"-morfolino-1,3,5-triazinil-6"-amino)-etilben-2-2'-disulfónico o compuestos de estructura semejante, que contengan en el grupo morfolino un grupo dietanolamino, un grupo metilamino o un grupo  $\beta$ -metoxietilamino. Entrán además en consideración, como blanqueadores ópticos para las fibras de poliamida, compuestos tales como los del tipo de diarilpirazolina, por ejemplo, la 1-(-p-sulfonamidofenil)-3-(p-clorofenil)- $\Delta^2$ -pirazolina, así como los compuestos de estructura semejante, que en lugar del grupo sulfonamida llevan un grupo carboximetilo o un
- 20.
- 25.
30. grupo acetilamino. Además, son utilizables aminocumarinas sus-



- tituidas, por ejemplo, la 4-metil-7-dimetilamino- o la 4-metil-7-dietilaminocumarina. Son utilizables además, como blanqueadores de poliamidas, los compuestos 1-(2-bencimidazolil)-2-(1-hidroxietyl-2-bencimidazolil)-etileno y 1-etyl-3-fenil-7-dietilamino-carboestirilo. Como blanqueadores para fibras de poliéster y de poliamida son apropiados los compuestos 2,5-di-(2-benzoxazolil)-tiofeno, 2-(2-benzoxazolil)-nafto [2,3-b]-tiofeno y 1,2-di-(5-metil-2-benzoxazolil)-etileno. Además pueden estar presentes blanqueadores del tipo de los difenilestirilos sustituidos. También pueden estar presentes mezclas de los blanqueadores citados.

- Los medios pueden contener además enzimas del tipo de las proteasas, lipasas y amilasas, así como sus mezclas. Particularmente adecuadas son las sustancias activas enzimáticas procedentes de cepas de bacterias u hongos, tales como *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* y *Streptomyces griseus*,. Otros componentes, que pueden estar contenidos en la composición pulverulenta de medios de lavado, son las sales neutras, particularmente sulfato sódico, materiales bacterioestáticos, tales como fenoléter y tioéter halogenados, carbonilidas halogenadas y salicilanilidas así como difenilmetanos halogenados, así como medios de estabilización para percompuestos, tales como silicato de magnesio.

- Para aumentar el poder de eliminación de la suciedad pueden añadirse inhibidores de agriado conocidos, particularmente celulosaglicolato sódico (carboximetilcelulosa).

- Los medios de lavado pueden contener, en caso dado, medios reguladores de la espuma conocidos, tales como ácidos grasos saturados o sus jabones de metales alcalinos con 20 a 24 átomos de carbono, ésteres de ácidos grasos de alto peso

4 1 / 0 0 0

molecular, así como triglicéridos, trialkilmelaminas o dialquil-  
o bien tetraalkilúreas.

5. Los componentes contenidos en la composición de medios de lavado pulverulenta, pueden estar formados por partículas pulverulentas compuestas unitarias. Tales partículas pulverulentas se obtienen, por ejemplo, mediante secado por pulverización o granulado a partir de concentrados acuosos, así como por polvos preformados y granulación de los restantes componentes, por un procedimiento en sí conocido. El medio de lavado obtenido
10. formado por componentes pulverulentos, puede consistir, también, en una mezcla granular, en la que las partículas pulverulentas muestran una composición heterogénea. Así, por ejemplo, una parte determinada de las partículas pulverulentas puede contener las sustancias activas de lavado y otra parte los formadores de sales, y obtenerse por medio de un secado por pulverización en caliente, mientras otra parte obtenida, por ejemplo por medio de una granulación contiene, el resto de los formadores de sales, así como las sustancias activas que se degradan, volatilizan o pierden actividad si se someten a la operación de secado por pulverización en caliente, como por ejemplo aromatizantes, biocidas y determinados inhibidores de espuma.
- 15.
- 20.

La composición en peso, entre los componentes pulverulentos contenidos en el medio de lavado y la suma del medio auxiliar de blanqueo según la invención y percompuestos, debe ascender, en la mezcla formada, a un valor comprendido entre 1:1 y 5:1.

25.

El medio auxiliar de blanqueo según la invención, así como sus mezclas con percompuestos y/o medios de lavado se caracteriza por una elevada estabilidad al almacenamiento, es decir, el descenso de actividad de blanqueo se produce considera-

30.



blemente mas lentamente que en las mezclas conocidas. La producción de materiales de oler desagradable, durante la descomposición de compuestos sensibles a la oxidación, queda por lo tanto eliminada.

5. Durante su empleo, las mezclas citadas, muestran una excelente solubilización, es decir se disuelven, al ser empleadas, en poco tiempo y no dejan restos. Esto era sorprendente ya que ni los ácidos grasos ni el alcohol se solubilizan con suficiente rapidez en lejía de lavado fría. Si se emplean, por
10. tanto, ácidos grasos o alcoholes de punto de fusión más alto, tomados por separado, como sustancias de recubrimiento, para los activadores de blanqueo, se llega, bajo las mismas condiciones, a una disolución nula o solamente muy lenta. Por otra parte los alcoholes etoxilados son inapropiados como sustancias de recubrimiento, puesto que no mejoran la estabilidad al
15. almacenamiento de los activadores de blanqueo.

- El procedimiento de obtención de las partículas pulverulentas es, en comparación con los procedimientos conocidos, en el que los activadores de blanqueo son granulados o se recubren con sustancias envolventes, particularmente sencillo, puesto que hace innecesario el empleo de medios de disolución del polvo, o bién una continua recuperación del medio de disolución, sujeta a pérdidas.
- 20.

#### EJEMPLO 1

25. Se fundieron, a 80°C, 20 partes en peso de ácido esteárico, 20 partes en peso de ácido palmítico y 10 partes en peso de un alcohol graso de sebo, compuesto por 60 % en peso de alcohol esteárico, 35 % en peso de alcohol cetílico y 5 % en peso de alcohol mirístico y, tras la adición de 50 partes en
30. peso de tetraacetilglicolurilo, se homogeneizó. El fundido se



- pulverizó por medio de una tobera con un diámetro en el orificio de salida de 1 mm, bajo una presión de 20 atmósferas, en una cámara de pulverización. La temperatura de la corriente de aire frío entrante, conducida a contra-corriente, era de 18°C, la temperatura del aire saliente era de 20°C. El polvo pulverizado, con una buena aptitud de vertido y no adherente, mostraba en su mayoría una estructura esférica, y dió, en su análisis granulométrico, la siguiente composición:

	<u>Tamiz (mm)</u>	<u>% en peso</u>
10.	2,0	1,8
	1,6	3,5
	0,8	23,6
	0,4	50,9
	0,2	19,5
15.	<0,2	0,7

El tamaño medio de grano ascendió a 0,6 mm.

- Se mezclaron 20 partes en peso del producto pulverizado (a) con 10 partes en peso de perborato sódico tetrahidratado (b), con un peso por litro de 1000 g y un tamaño medio de grano de 0,3 mm, así como con (c) 63 partes en peso de una mezcla de medios de lavado mantenido seca por pulverización en caliente, cuyo peso por litro era de 420 g y su tamaño medio de grano era de 0,65. La mezcla pulverulenta, así obtenida, mostraba la siguiente composición (Datos en % en peso)

- 25.
- a) 10,0 % de tetraacetilglicolurilo
  - 8,0 % de ácidos grasos
  - 2,0 % de alcohol graso de sebo
  - b) 10,0 % de perborato sódico tetrahidratado
  - c) 7,0 % de n-dodecilbenzosulfonato (Sal sódica)
- 30.
- 2,0 % de alcohol oleico con 10 grupos de éter de etilenglicol

417385

- 20 -



- 3,0 % de jabón de sebo  
35,0 % de trifosfato pentasódico  
8,0 % de sosa  
3,5 % de silicato sódico ( $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 1 : 2$ )  
2,5 % de silicato de magnesio  
0,2 % de etilendiaminotetraacetato sódico  
0,3 % de blanqueador óptico  
1,0 % de carboximetilcelulosa sódica  
7,5 % de agua.
- 5.
10. La mezcla se empaquetó en cajas plegables de 600 g de capacidad y se almacenaron a 20°C y 70 % de humedad relativa del aire. Durante un tiempo de inspección de almacenamiento de 20 semanas no se produjo ningún descenso de la disponibilidad de oxígeno activo.
15. Para un ensayo de comparación se dispusieron los paquetes en un armario climatizado a 30°C y 80 % de humedad relativa del aire. Para comparación sirvió (A) un medio de lavado de igual composición, en el que, sin embargo, el tetraacetilglicolurilo no se había fundido en las partículas pulverulentas formadas por ácidos grasos y alcohol graso, sino se habían añadido al componente (c) del medio de lavado antes de la pulverización del concentrado líquido (Slurry).
20. En un segundo ensayo comparativo (B), se empleó un tetraacetilglicolurilo recubierto con ácido esteárico, para cuya obtención se rociaron 75 g de tetraacetilglicolurilo, en un plato granulador, con una disolución de 25 g de ácido esteárico en 75 ml de tetracloruro de carbono y que se granulo hasta eliminar el disolvente. El análisis granulométrico de dicho granulado fué: 1,6 mm = 1 %; 0,8 mm = 14 %; 0,4 mm = 8 %; 0,2 mm = 29 %; 0,1 mm = 42 %; por debajo de 0,1 mm = 6 %.
- 25.
- 30.

Del mismo modo (Ensayo D) se dispersaron y pulverizaron 50 partes en peso de tetraacetilglicolurilo en un fundido de 50 partes en peso de un alcohol graso de coco (longitud de cadena C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>) reaccionado con 30 moles de óxido de etileno.

5. En el ensayo comparativo (E) se empleó el alcohol graso de coco etoxilado en igual cantidad que el ácido esteárico. El análisis granulométrico condujo a los siguientes resultados:

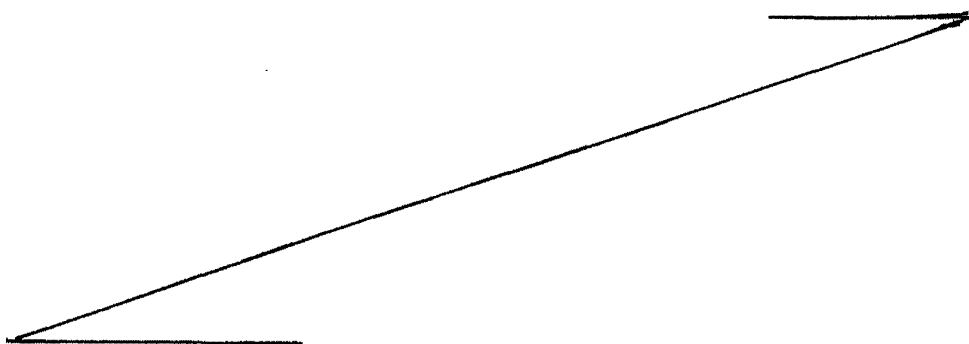
	Tamix (mm)	1,6	0,8	0,4	0,2	<0,2
	Ensayo D	25 %	27 %	35 %	11 %	2 %
10.	Ensayo E	6,5 %	21,3 %	52,5 %	17,0 %	2,7 %

Se determinó, en periodos de una semana, la proporción de perborate aún eficaz, por valoración, y, a partir de ello se determinó el valor del semiperiodo  $t_{1/2}$ , en el que se había descompuesto la mitad del perborato.

15. El factor de estabilidad F es el cociente entre el semiperiodo encontrado y el semiperiodo correspondiente a un medio de lavado según el ensayo A, en el que, como se ha descrito, el activador de blanqueos se incorporó por adición a la fusión del medio de lavado del componente pulverulento (c).

20. Un factor superior a 1 señala una estabilidad mejor del perborato, un factor inferior a 1 señala una peor estabilidad del perborato.

Los resultados están reunidos en la tabla siguiente:





Ejemplo	Material de protección para el activador	% de perborato tras semanas					t 1/2	Factor F
		1	2	3	4	5		
5. 1	(seg. Ejem.)	98	95	94	86	70	6,4	3,1
A	-	82	54	23	1	-	2,1	1,0
B	Acido esteárico (envuelto)	86	59	22	3	-	2,5	1,2
C	Poliglicol	88	56	17	-	-	2,2	1,1
10. D	Alcohol graso etoxilado	77	27	5	-	-	1,6	0,8
E	Acido esteárico (pulverizado)	95	93	89	82	65	6,0	2,8

15.

Los ensayos comparativos muestran que la estabilidad al almacenamiento, del medio según la invención, es considerablemente superior a la de las pruebas de comparación A y B según el estado de la técnica descritas. Lo mismo sucede con

20.

las pruebas de comparación C y D, en las que se emplearon medios en sí conocidos envueltos, por un procedimiento no descrito por la técnica. Únicamente en el ensayo comparativo E, que asimismo no está descrito por la técnica, muestra finalmente una estabilidad al almacenamiento favorable. Se desprende sin

25.

embargo de los ensayos que se describen a continuación, que las propiedades de disolución de las pruebas de comparación E y B son insuficientes.

30.

Se lavaron, en una lavadora comercial (AEG-Lavamat), en el llamado "Proceso de lavado delicado", textiles teñidos de azul oscuro, de fibras sintéticas, con el medio de lavado



- anteriormente descrito. Por cada kilo de ropa seca se emplearon 28 l de agua de colada y 5 g/l de medio de lavado. La temperatura de lavado ascendió a 30°C, el programa completo de lavado, con tres aclarados con agua clara, requirió 90 minutos.
5. En el muestreo de las piezas de ropa se observó que los textiles lavados con el medio de lavado según la invención, estaban impecablemente limpios y no mostraban residuos de partículas de medio de lavado no disuelto. En los textiles lavados con un medio de lavado según los ensayos comparativos B y E, se observaron
10. partículas de color claro, en gran cantidad, depositadas que procedían del activador envuelto en ácidos grasos, lo que confería a los textiles un aspecto de salpicado. Pruebas de lejía de lavado, que fueron pasadas por un tamiz, después del procedimiento de lavado, en el primer caso no dejaron ningún residuo,
15. mientras que en las pruebas de comparación B y E dejaron sobre el tamiz diferentes residuos de partículas no disueltas.

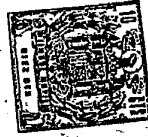
N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse
20. 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 Austria, con fecha 31 de Julio de 1.972, bajo el número A 6594/72; acciéndose 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
25. Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN MEDIO AUXILIAR DE BLANQUEO; caracterizándose por lo siguiente:
- 30.

*[Handwritten signature]*

417385

- 24 -



- 1.- Procedimiento para la obtención de un medio auxiliar de blanqueo, apto para ser usado en medios de blanqueo y de lavado pulverulentos, caracterizado porque se somete a fusión una mezcla homogénea, formada por a) 10 a 70 % en peso al menos de un compuesto activador para percompuestos, especialmente compuestos del tipo N-acilo y O-acilo así como ésteres de ácidos carbónicos y pirocarbónicos, cuyo grado de activación para percompuestos asciende como mínimo a 3, b) 30 a 90 % en peso de una mezcla formada por 2 a 10 partes en peso de ácidos grasos saturados preponderantemente, con 12 a 24 átomos de carbono, y 1 parte en peso de alcoholes alifáticos con 10 a 20 átomos de carbono, cuyos alcoholes pueden mostrar, en caso dado, 5 grupos, como máximo, de grupos éter, y se pulveriza por medio de una tobera o de un disco giratorio, en una cámara de caída, en la que reina una temperatura de al menos 10°C por debajo del punto de solidificación de la citada mezcla.
- 5.
- 10.
- 15.

- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla homogénea, fundida, formada por el activador, ácidos grasos y alcohol, o bien su glicoléter, se pulveriza en una cámara de caída, en la que reina una temperatura de al menos 10°C por debajo del punto de solidificación de la citada mezcla, por medio de una tobera, cuyos orificios tienen un calibre comprendido entre 0,3 y 2,5 mm, preferentemente comprendido entre 0,6 y 1,8 mm, bajo una presión comprendida entre 10 y 30 Kg/cm<sup>2</sup>, preferentemente comprendida entre 15 y 25 kg/cm<sup>2</sup>.
- 20.
- 25.

- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla homogénea, fundida, formada por el activador, ácidos grasos y alcohol, o bien su glicoléter, se pulveriza en una cámara de caída, en la que reina una tempera-
- 30.

pey



tura de al menos 10°C por debajo del punto de solidificación de la citada mezcla, por medio de un disco giratorio, que gira con una velocidad periférica comprendida entre 5 y 150 m/s, preferentemente comprendida entre 10 a 100 m/s.

5. 4.- Procedimiento para la obtención de un medio auxiliar de blanqueo, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 25 hojas escritas a máquina por una sola cara.

10.

Madrid, 30 JUL. 1973

HENKEL & CIE. GmbH.-

J. GOMEZ ACEBO Y MODESTO  
p. p. Firmados L. Gasta Farofa