

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19 ES	11	NUMERO	10 A1
	21	426.769	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		30.5.74	

PATENTE DE INVENCION

Int. Cl.<sup>3</sup> C11D 3/44 (07) 403/10, C07C 15/52

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C11D; D06L	

64 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE AGENTES DE LAVADO ESTABLES A LA LUZ.

71 SOLICITANTE (S)
HENKEL & CIE. GMBH., entidad alemana.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Henkelstrasse 67, 4000 Dusseldorf-Holthausen, República Federal Alemana.

72 INVENTOR (ES)
Dr. Helmut Bloching.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET

PATENTE DE INVENCION

ES 4700

426769

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE AGENTES DE LAVADO ESTABLES A LA LUZ.

=====

*Solicitante:* HENKEL & CIE GMBH., entidad alemana, residente en Henkelstrasse 67, 4000 Düsseldorf-Holthause, República Federal Alemana.

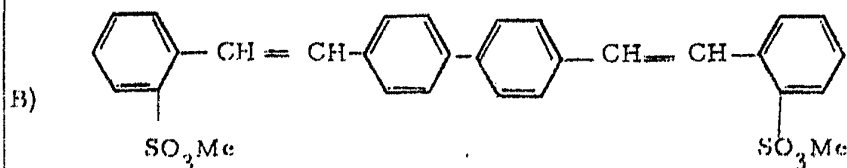
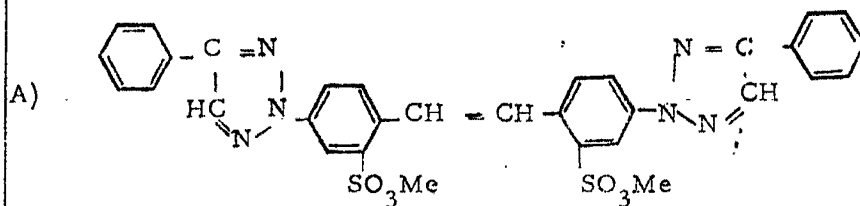
=====

5 Como es sabido, los blanqueadores ópticos del tipo del ácido triazinildiaminoestilbendisulfónico, frecuentemente empleados para el tratamiento de fibras de celulosa, tienen un brillo muy alto y no originan, en los agentes de lavado de composición usual, decoloramien

tos del polvo. Sin embargo son destruidos por los compuestos de cloro activo bajo pérdida de su fuerza de blanqueo. Si bien se han desarrollado una serie de tipos de blanqueadores estables al cloro, con estos, sin embargo, no se han podido resolver todos los problemas. Así, existen compuestos con un brillo comparativamente bueno y estabilidad del cloro satisfactoria que no decoloran o tifican el polvo de lavado, pero sin embargo su estabilidad a la luz sobre las fibras es insuficiente. Otros tipos son totalmente estables contra los efectos del cloro y de la luz, tienden sin embargo a colorear y le dan al polvo de lavado en su fabricación, por ejemplo, en el secado por pulverización, o bien durante el almacenamiento, un tinte amarillo desagradable. Existía por lo tanto el cometido de desarrollar un agente de lavado conteniendo cloro activo que, bajo intensos efectos de la luz, no amarillease o bien no sufriese una pérdida de brillo y se caracterizase por su efecto blanqueador elevado.

El objeto de la invención es un procedimiento para la obtención de agentes de lavado estables a la luz, conteniendo blanqueadores ópticos y compuestos de cloro activo, caracterizado porque

a) 0,01 a 1 % en peso de blanqueadores ópticos de las formulas siguientes:



en la que Me significa Na ó K, siendo la proporción en peso del compuesto mencionado bajo (A) con respecto al compuesto mencionado bajo (B) de 10 : 1 a 1 : 5, con

5 b) 69,0 a 98,99 % en peso de sustancias de efecto lavador de la clase de las sustancias activas de lavado aniónicas, no iónicas y zwitteriónicas y de las sustancias de armazón, de efecto reforzador de la limpieza, y formadores de complejos, se transforman en una pasta acuosa con un contenido en agua de un 35 a 70 % en peso, ésta se seca a un  
10 polvo bajo pulverización en aire que se calentó a temperaturas de 100 a 350 °, después de lo cual se enfría el polvo a temperaturas inferiores a 40 ° C y entonces se agrega

c) 1 a 30 % en peso de un compuesto pulverulento conteniendo cloro activo.

15 Preferentemente, la proporción del blanqueador optico mencionado bajo (A) con respecto al blanqueador mencionado bajo (B) asciende a 5 : 1 - 1 : 2 .

Representantes adecuados de los compuestos de cloro activo mencionados bajo c) son los hipocloritos alcalinos, especialmente hipoclorito sódico e hipoclorito de litio y el fosfato trisódico, además, las mezclas de cloruros alcalinos, especialmente cloruro sódico, con monopersulfato potásico ó dipersulfato potásico. Como portador de cloro activo orgánico entran especialmente en consideración  
20 el dicloroisocianurato sódico y/o potásico, además la hidantoina clorada, así como la p-toluenoclorosulfon-cloroamida sódica. Con preferencia se emplea dicloroisocianurato potásico. En caso dado, los  
25 compuestos de cloro activo pueden estar rodeados de sustancias de revestimiento, por ejemplo, de una capa de sales inorgánicas, tales como sulfato sódico conteniendo agua de cristal, silicato sódico o fosfatos sódicos o bien polifosfatos sódicos, o de polímeros hidrosolubles, tales como alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona, ácido poliacrílico y sus co  
30

5 polímeros hidrosolubles, ácido polimaléico y sus copolímeros, éteres de celulosa y gelatina, así como también con ácidos grasos formadores de jabón. Las sustancias de revestimiento contrarrestan una descomposición del compuesto de cloro activo durante el almacenamiento y se libera solo al ser disuelto el agente de lavado en agua.

10 El componente mencionado bajo (b) contiene especialmente sustancias activas de lavado tensioactivas, sustancias de armazón inorgánicas y/o orgánicas, o bien agentes secuestradores, así como inhibidores del engrisamiento, en caso dado también sales neutras y agentes mejoradores de la espuma o amortiguadores de la espuma.

15 Materias primas de agentes de lavado adecuadas son aquellas del tipo sulfonato o sulfato, por ejemplo, alquibencenosulfonatos, especialmente n-dodecibencenosulfonato, además olefinsulfonatos, alquilsulfonatos, ésteres de ácido  $\alpha$ -sulfograso, alquilsulfatos primarios y secundarios, así como los sulfatos de alcoholes etoxilados o propoxilados de peso molecular más elevado.

20 Otros compuestos de esta clase, que en caso dado pueden estar presentes en los agentes de lavado, son los éteres parciales o ésteres parciales sulfatados, de peso molecular más elevado, de alcoholes polivalentes, tales como las sales alcalinas del monoalquiléter o bien el éster del ácido monograso del éster del ácido glicerínmonosulfúrico o bien del ácido 1,2-dioxipropansulfónico. Entran además en consideración los sulfatos de amidas de ácido graso etoxilados o propoxiladas y alquilsenoles, así como tauridas de ácido graso y isoetionatos de ácido graso. Otras materias primas de agentes de lavado aniónicas adecuadas son los jabones alcalinos de ácidos grasos de origen natural o sintético, por ejemplo, los jabones sódicos de ácidos grasos de coco, palma o sebo.

30 Como materias primas de agentes de lavado zwi-

teriónicas entran en consideración las alquilbetainas y especialmente - las alquilsulfobetainas, por ejemplo, el 3-(N,N-dimetil-N-alquilamonio)-propan-1-sulfonato y el 3-(N,N-dimetil-N-alquilamonio)-2-hidroxiopropan-1-sulfonato.

5

10

Las materias primas de agentes de lavado aniónicos se pueden presentar en forma de sales sódicas, potásicas o amónicas, así como sales de bases orgánicas, tales como mono-, di- ó trietanolamina. Siempre que los compuestos aniónicos y zwitteriónicos mencionados posean un resto hidrocarburo alifático, éste deberá ser preferentemente de cadena recta y contener 8 a 22 átomos de carbono. En los compuestos con un resto hidrocarburo aralifático contienen las cadenas de alquilo, preferentemente sin ramificar en promedio 6 a 16 átomos de carbono.

15

20

Como sustancias activas de lavado tensioactivas, no iónicas entran en consideración, en primer lugar, los derivados de poliglicoléter de alcoholes, ácidos grasos y alquilfenoles que contienen 3 a 30 grupos glicoléter y en el resto hidrocarburo 8 a 20 átomos de carbono. Son especialmente adecuados los derivados de poliglicoléter en los cuales el número de los grupos etilenglicoléter asciende a 5 - 15 y cuyos restos hidrocarburo se derivan de alcoholes primarios, de cadena recta con 12 a 18 átomos de carbono o de alquilfenoles con una cadena de alquilo recta conteniendo 6 a 14 átomos de carbono.

25

30

Otras materias primas de agentes de lavado no iónicas adecuadas son los productos de adición hidrosolubles, conteniendo 20 a 250 grupos de etilenglicoléter y 10 a 100 grupos de propilenglicoléter de óxido polietilénico y polipropilenglicol, etilendiaminopolipropilenglicol y alquilpolipropilenglicol con 1 a 10 átomos de carbono en la cadena alquilo. Los mencionados compuestos contienen, por unidad de propilenglicol, 1 a 5 unidades de etilenglicol. También se pueden emplear compuestos no iónicos del tipo de los aminóxidos y sulfóxidos,

que, en caso dado, también pueden estar etoxilados.

Sustancias de armazón adecuadas con los fosfatos polímeros, carbonatos y silicatos del calcio y especialmente del sodio mostrando estos últimos una proporción entre  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Na}_2\text{O}$  de 1 : 1 a 3,5 : 1. Como fosfato polímero entra especialmente en consideración el trifosfato pentasódico que se puede presentar en mezcla con sus -- productos de hidrólisis, los mono- y difosfatos, así como los fosfatos más altamente condensados, por ejemplo, los tetrafosfatos.

Los fosfatos polímeros se pueden sustituir también total o parcialmente por ácidos aminopolicarboxílicos orgánicos de efecto complejador. Entre estos se cuentan especialmente las sales alcalinas del ácido nitrolotriacético o ácido etilendiaminotetraacético. -- Asimismo son adecuadas las sales del ácido dietilentriaminopentaacético, así como los homólogos superiores de los ácidos aminopolicarboxílicos mencionados. Estos homólogos se pueden obtener, por ejemplo, -- por polimerización de un éster, amida o nitrilo de la aziridina del -- ácido N-acético y ulterior saponificación a sales ácido carboxílicas o por reacción de polietilenimina con sales ácido cloroacéticas o bromoacéticas en medio alcalino. Otros ácidos aminopolicarboxílicos adecuados -- son poli-(ácido N-succínico)-etilenimina, poli-(ácido N-tricarbálico)-etil -- enimina y poli-(ácido N-butan-2,3,4-tricarboxílico)-etilenimina que se -- obtienen en forma análoga a los derivados de ácido N-acético.

Asimismo pueden estar presentes sales ácido fosfónicas de efecto complejador, por ejemplo, las sales alcalinas de los -- ácidos aminopolifosfónicos, especialmente el ácido aminotri-(metilfos -- fónico), ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico, ácido metilendifosfónico, -- ácido etilendifosfónico, así como las sales de los homólogos superiores de los mencionados ácidos fosfónicos. También se pueden emplear las -- mezclas de los agentes complejadores arriba mencionados.

De especial importancia son los ácidos policarbo--

xilicos libres de nitrógeno y de fósforo que con iones de calcio forman sales complejas, entre los cuales se cuentan también los polímeros -- que contienen grupos carboxilo. Son adecuados, el ácido cítrico, ácido tartárico, ácido bencenoheptacarboxílico y ácido tetrahidrofuran-tetra-carboxílico. También son utilizables los ácidos policarboxílicos que con-  
5 tienen grupos carboximetiléter, tales como el ácido 2,2'-oxidisuccínico así como los alcoholes polivalentes, eterados parcial o totalmente con ácido glicólico o ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo, triscarboxi-metilglicerina, ácido biscarboximetilglicerínico y los polisacáridos car-  
10 boximetilados o bien oxidados. Asimismo son adecuados los ácidos -- carboxílicos polímeros con un peso molecular de como mínimo 350 en forma de las sales sódicas o potásicas hidrosolubles, tales como ácido poliacrílico, ácido polimetacrílico, ácido poli- $\alpha$ -hidroxiacrílico, ácido polimaleínico, ácido poliitaconíco, ácido polimesacóico, ácido polibu-  
15 tentricarboxílico, así como los copolímeros de los ácidos carboxílicos monómeros correspondientes entre si o con compuestos etilénicamente insaturados, tales como etileno, propileno, isobutileno, vinilmetiléter o furano.

También se pueden emplear los formadores de --  
20 complejos insolubles en agua. Entre estos se cuentan la celulosa fosforilada y los polímeros de injerto del ácido acrílico o ácido metacríli-co sobre celulosa, que se pueden presentar como tejidos o vellones de fibra. Además son adecuados como agentes secuestradores los copolí-  
25 meros estéricamente reticulados, y de esta manera hechos hidrosolu- bles, del ácido acrílico, metacrílico, crotoníco y maleíco, así como de otros ácidos policarboxílicos polimerizables, en caso dado con ulterio-  
res compuestos etilénicamente insaturados en forma de las sales sódicas o potásicas. Estos copolímeros insolubles se pueden presentar en  
30 forma de espumas finamente molturada, específicamente más ligera, -- con estructura de células abiertas.

Como inhibidores del engrisamiento son especialmente adecuadas la celulosa carboximetilica, celulosa metilica, además poliésteres y poliamidas hidrosolubles de ácidos carboxílicos polivalentes y glicoles o bien diaminas que lleven grupos carboxílicos, grupos betaínicos o grupos sulfobetaínicos libres capaces de formar sales, así como polimeros o bien copolimeros coloidalmente solubles en agua del alcohol vinílico, vinipirrolidona, acrilamida y acrilnitrilo.

Otros componentes que puede estar contenidos en el componente mencionado bajo b) son sales neutras, especialmente sulfato sódico. En caso dado puede contener el compuesto (b) otros agentes amortiguadores de espuma conocidos, tales como ácidos grasos saturados o sus jabones de metal alcalino con 20 a 24 átomos de carbono o agentes antiespumantes a base de silicona.

Para la obtención de los agentes se transforman los blanqueadores ópticos (componente a) junto con las sustancias mencionadas bajo (b) en una pasta acuosa homogénea que contiene un 35 a 70, preferentemente 40 a 60 % en peso de agua. Esta pasta se alimenta a continuación a un dispositivo de secado por pulverización y a través de una tobera se pulveriza a presión o a través de un disco en rotación formando gotitas, que por aire caliente en circulación se seca a partículas pulverulentas. El aire caliente alimentado deberá tener una temperatura de 100 a 350 ° C, preferentemente de 200 a 300 ° C. Las partículas secadas deberán tener un contenido en agua de menos de un 15, preferentemente menos de un 10 %. Antes de ser reunidas con los compuestos que contienen cloro activo, deberán tener una temperatura de menos de 40 ° C, preferentemente de menos de 35 ° C.

Los agentes de lavado que se obtuvieron según la presente invención muestran la siguiente composición (en % en peso):

0,01 a 1 %, preferentemente 0,05 a 0,5 % de la combinación blanqueadora,

1 a 40 % de como mínimo un compuesto de la clase de las sustancias activas de lavado anionicas, no iónicas y zwiteriónicas.

10 a 80 % de como mínimo una sustancia de armazón no tensioactiva, reforzadora de la limpieza o bien de efecto complejador

5 1 a 30 % de un compuesto conteniendo cloro activo

0 a 30 % de sales neutras, especialmente sulfato sódico

0,1 a 10 % de otros aditivos, tales como inhibidores del engrisamiento y sustancias influenciadoras de la espuma.

Ejemplos.

10 Se preparó una pasta acuosa compuesta de 50 % - en peso de agua y 50 % en peso de una mezcla de la siguiente composición ( en partes en peso ):

0,3 de blanqueador óptico (componente (a) )

9,0 de n-dodecibencenosulfonato (sal Na)

15 3,5 de alcohol graso de sebo (Índice de iodo 50) 10 veces etoxilado

3,0 de behenato sódico

48,0 de trifosfato pentasódico

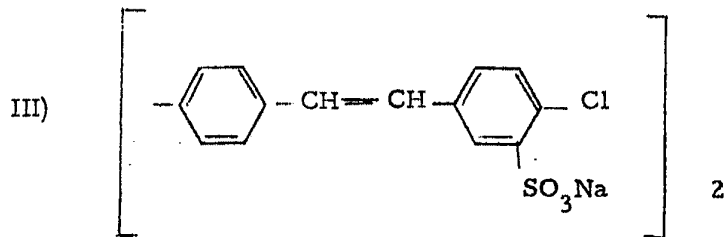
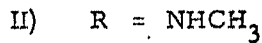
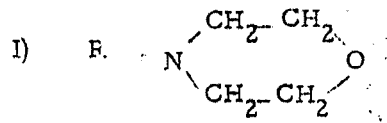
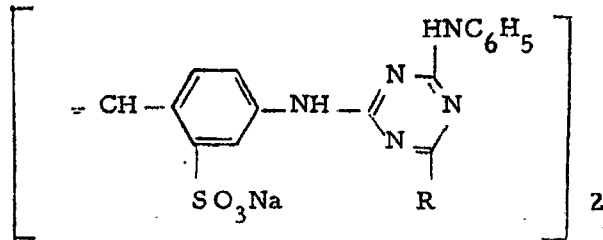
5,0 de silicato sódico ( $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 1 : 3,3$ )

1,5 de celulosa de carboximetilo sódico

20 0,3 de tetraacetato de Na-etilendiamina

21,2 de sulfato sódico

25 Como blanqueadores ópticos sirvieron los compuestos según las formulas A y B en forma de las sales sódicas. Como comparación se prepararon las mismas mezclas empleando los blanqueadores ópticos de las siguientes fórmulas:



La pasta se alimentó bajo a una presión de 40 -  
atmósferas a una tobera y se pulverizó en una cámara secadora. El -  
aire introducido en la cámara secadora tenía una temperatura de 290 °  
C. El polvo seco se enfrió después de salir de la cámara de pulveriza  
ción mediante aire corriente sobre una cinta de trasporta a una tempe  
ratura de 30 ° C. El contenido en agua del polvo ascendió entonces a  
un 8,2 %. A continuación se mezclaron con 90 partes en peso de pol  
vo de lavado 10 partes en peso de dicloroisocianurato potásico.

Con estos agentes se lavaron repetidas veces - -  
muestras textiles en una máquina de lavado de laboratorio. La concen  
tración del agente de lavado ascendió a 5 g/l, la temperatura a 40 ° C  
la duración de lavado a 15 minutos, la proporción en peso entre mate  
rial textil y flota de lavado es de 1: 15 y la dureza del agua de 16 ° -  
dureza alemana.

Para comprobar la estabilidad a la luz se expusic

ron una serie de muestras textiles, en cada caso después de enjuagar y secar, en el aparato Xenotest (fabricante: Quarzlampen GmbH, Hana-  
nau) durante 2 horas. Con este aparato se pasaron las muestras inter-  
mitentemente a lo largo de una lámpara Xenon dotada de filtros ultra-  
violeta e infrarrojo. Según las indicaciones del fabricante una exposi-  
ción de 24 horas corresponde a una irradiación medianpor luz solar de  
10 días con el cambio claro-oscuro.

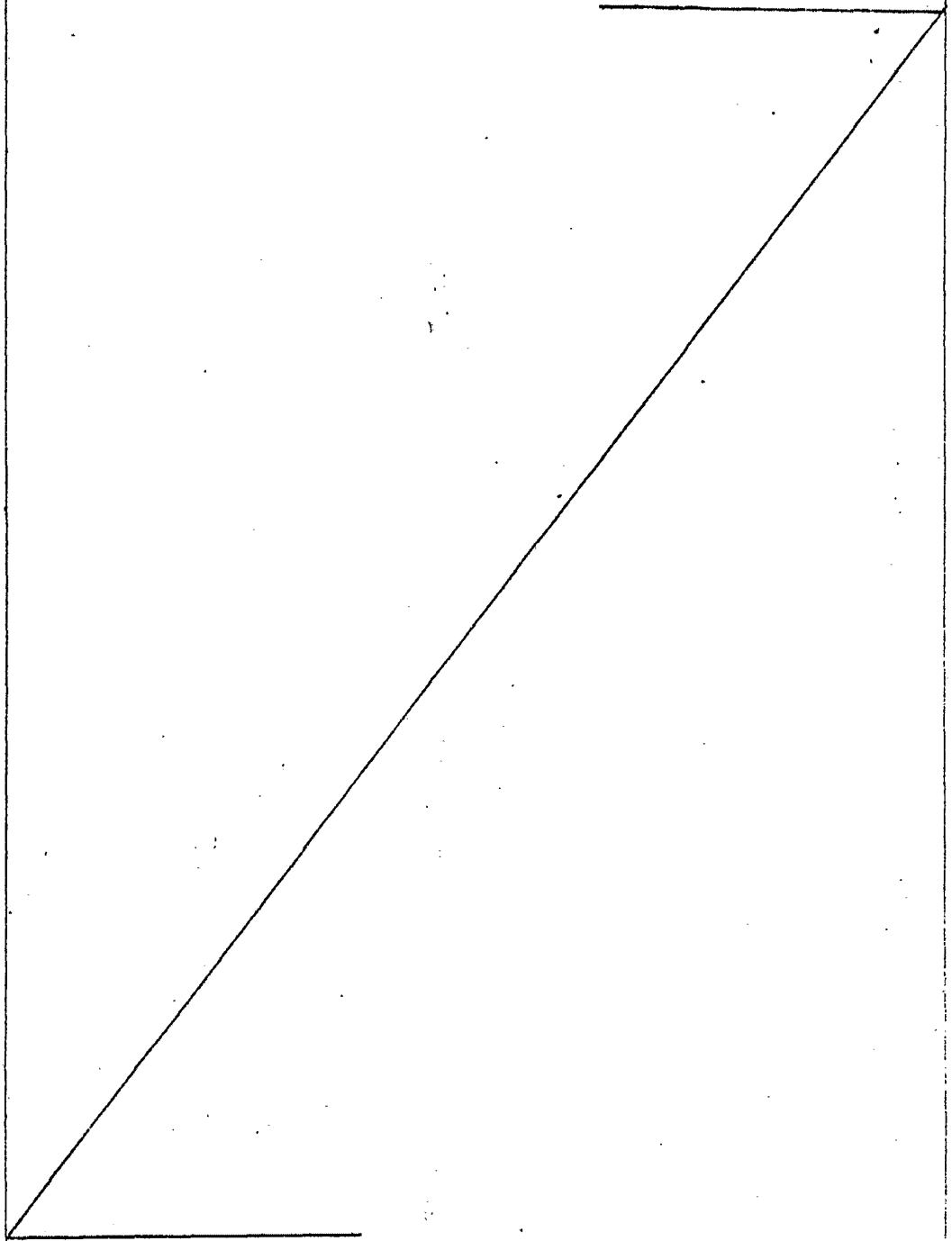
El valor de blancura de las muestras textiles se determinó, después de 10 tratamientos, fotometricamente empleando 3  
filtros de color y se calculó según la conocida fórmula indicada por A.  
BERGER  $W = R_y + 3(R_z - R_x)$ , donde  $R_x$ ,  $R_y$  y  $R_z$  indican los  
valores medios con filtros rojo, verde y azul (vease la publicación --  
alemana DOS 1 617 112). En igual forma se determinaron los valores  
de blancura de los polvos de lavado secados por pulverización después  
de almacenar durante 3 días a temperatura ambiente y adicionalmente  
se determinó visualmente el aspecto de color.

Los resultados se han resumido en la tabla a con-  
tinuación. Muestran que, además de en las combinaciones según la -  
presente invención y el ensayo comparativo a, en el que exclusivamen-  
te se empleó el blanqueador A, al emplear cloro activo sin exposición  
o bien cloro activo con ulterior exposición, se aprecia una disminució-  
n de los valores de blancura.

Esto vale especialmente también para el blanquea-  
dor estable al cloro III y sus combinaciones que, sin aplicación de luz  
dar, los máximos valores de blancura, bajo la influencia de la luz, sin  
embargo, pierden eficacia (veanse los ejemplos comparativos g a i).

Si bien el valor de blancura se encuentra en el en-  
sayo comparativo a, bajo la influencia de cloro y de luz, reducidamen-  
te por encima de los resultados de la combinación de la presente inven-  
ción según el ejemplo 3 y 4, pero sin embargo el polvo en el ensayo

a, contrario a los agentes de la presente invención, se ha amarilleado fuertemente, lo que también se aprecia por el valor de remisión. En las mezclas con insuficiente estabilidad al cloro o a la luz se prescindió de una determinación del valor de blancura del polvo.



Ejemplo	Blanqueador según fórmula % en peso	Grado de Blancura Sin Cl <sub>2</sub> sin exposición
1	0,15 A + 0,1 B	142
2	0,1 A + 0,05 B	139
3	0,075 A + 0,075 B	140
4	0,05 A + 0,1 B	141
a	0,15 A	138
b	0,15 B	140
c	0,25 I	146
d	0,124 I + 0,125 II	149
e	0,15 I + 0,1 A	135
f	0,15 I + 0,1 B	142
g	0,1 III	147
h	0,1 III + 0,05 A	147
i	0,1 III + 0,05 B	142

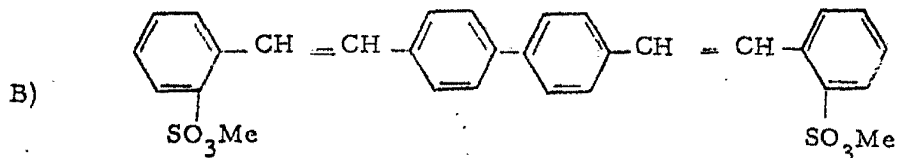
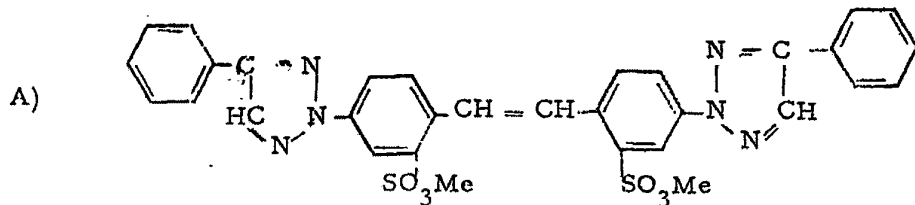
después de 10 lavadas del textil		Polvo	
Con Cl <sub>2</sub> sin exposición	Con Cl <sub>2</sub> con exposición	Grado de blancura	Color
142	143	115	blanco
140	139	114	blanco
138	138	115	blanco
139	137	117	blanco
138	139	102	amarillo
136	134	120	blanco
136	113	-	-
126	107	-	-
131	128	-	-
138	126	-	-
146	118	-	-
147	129	-	-
142	126	-	-

N O T A.

5 Descrita suficientemente la naturaleza del inven-  
to, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse --  
constar, que las disposiciones anteriormente indicadas son suscepti-  
bles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fun-  
damental; también se hace constar que el invento se refiere a una So-  
licitud Presentada en la República Federal Alemana; 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 -  
10 lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre:  
Procedimiento para la obtención de agentes de lavado estables a la luz  
caracterizándose por lo siguiente:

15 1.- Procedimiento para la obtención de agentes -  
de lavado estables a la luz, conteniendo blanqueadores ópticos y com-  
puestos de cloro activo, caracterizado porque

a) 0,01 a 1 % en peso de blanqueadores ópticos de las fórmulas si-  
guientes:



en las que Me significa Na o K, siendo la proporción en peso del compuesto mencionado bajo (A) con respecto al compuesto mencionado bajo (B) de 10 : 1 a 1:5, con

5 b) 69,0 a 98,99 % en peso de sustancias de efecto lavador de la clase de las sustancias activas de lavado aniónicas, no iónicas y zwiteriónicas y de las sustancias de armazón, de efecto reforzador de la limpieza, y formadoras de complejos, se transforman en una pasta acuosa con un contenido en agua de un 35 a 70 % en peso, ésta se seca a un polvo bajo pulverización en aire que se calentó a temperaturas de 100 a 350 °, después de lo cual se enfría el polvo a temperaturas inferiores a 40 ° C y entonces se agrega

10 c) 1 a 30 % en peso de un compuesto pulverulento conteniendo cloro - activo.

15 2.- Procedimiento para la obtención de agentes - de lavado estables a la luz, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

12 MAYO 1976

Madrid,  
HENKEL & CIE GMBH,

GOMEZ ACEBO Y MODEJ

p. p. Firmado: L. Gastó Fernández

