

436955

6 JUN. 1975

P.- 60.302
DCR-B-IM-PKT/AMD
S.74/18-32 combinés

Cl. CI: C11D

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION

a nombre de SOLVAY & CIE

sociedad anónima belga

establecida en rue du Prince Albert 33, B-1050 Bruselas,
Bélgica.

por: "PROCEDIMIENTO PARA EL LAVADO, LA LIMPIEZA O EL
BLANQUEO"

La presente invención concierne a composiciones sólidas para el lavado, la limpieza y el blanqueo, que presentan una gran eficacia, así como a un procedimiento para fabricar estas composiciones y a un procedimiento para utilizarlas.

Para efectuar operaciones de lavado, de limpieza y de blanqueo, se utilizan generalmente composiciones sólidas que contienen productos que presentan un carácter básico, tales como, por ejemplo, silicatos, carbonatos, polifosfatos o hidróxidos de metales alcalinos, así como compuestos peroxigenados, como percarbonatos, perboratos o peróxidos de metales alcalinos. Ha de quedar bien entendido que la elección de los compuestos peroxidados está limitada a los compuestos sólidos y, hasta el presente, no se ha podido introducir peróxido de hidrógeno en las composiciones sólidas. Los compuestos peroxidados sólidos son, en general, poco activos cuando el tratamiento de lavado se realiza a una temperatura relativamente baja o cuando los tratamientos son de corta duración. Para paliar este inconveniente, se añaden a estos compuestos, activadores que permiten, ya a baja temperatura, asegurar a estos compuestos una eficacia aceptable. Sin embargo, la elección de los activadores está limitada, puesto que un cierto número de ellos tienen un punto de fusión demasiado bajo para que se les pueda incorporar fácilmente en las

composiciones sólidas.

Además de los compuestos peroxidados, se añaden igualmente a las composiciones de lavado, de limpieza y de blanqueo, agentes tensioactivos que más frecuentemente son, agentes tensioactivos aniónicos, tales como los alcohilarilsulfonatos con grupos alcohol superiores y con núcleo aromático único. Estos detergentes sintéticos pierden, no obstante, una parte de su eficacia en presencia de agua dura. También se les utiliza conjuntamente con uno o varios auxiliares de la detergencia, denominados igualmente "builders", una de cuyas funciones principales consiste en secuestrar los iones responsables de la dureza del agua. Los auxiliares de la detergencia más utilizados hoy día son el tripolifosfato de sodio y, en segundo lugar, el nitrilotriacetato de sodio. Estos compuestos presentan, no obstante, el inconveniente de provocar la eutrofización de los lagos y de las aguas corrientes en los que se vierten las aguas residuales que los contienen, en consideración a la presencia de fósforo o de nitrógeno en sus moléculas.

Para reducir el contenido de polifosfatos de las composiciones para el lavado, la limpieza y el blanqueo, se ha previsto reemplazar éstos por "builders" que no tengan ni fósforo ni nitrógeno, o bien reemplazar por lo menos una parte de los agentes tensioactivos aniónicos por

agentes tensioactivos no iónicos. Siendo los agentes tensioactivos no iónicos menos influidos por la dureza del agua que los aniónicos, se puede reducir el contenido de fosfato aumentando la proporción de tensioactivos no iónicos.

5
10
15
20
25

Como agentes tensioactivos no iónicos, se utilizan corrientemente los productos que deben su solubilidad en el agua a la presencia de cadenas de poliéter, de grupos aminóxidos, sulfóxidos o fosfinóxidos, de grupos alquinoles, así como, en general a una acumulación de grupos hidroxilo. Los agentes tensioactivos no iónicos utilizados con más frecuencia, son los alcoholes de largas cadenas carbonadas, etoxiladas con óxido de etileno. Estos comprenden, generalmente, una cadena alcohólica de 12 a 18 átomos de carbono y un promedio de 10 a 19 unidades de óxido de etileno.

El principal inconveniente de las composiciones con contenido de agentes tensioactivos no iónicos elevado, aparece, sin embargo, en el momento de su fabricación. Los tensioactivos no iónicos que presentan un poder detergente suficientemente elevado, poseen un contenido en óxido de etileno tal que se presentan, en general en forma de un líquido viscoso o de una pasta a la temperatura ambiente, y no convienen, en consecuencia para ser añadidos directamente al polvo detergente seco. Por otra parte, se

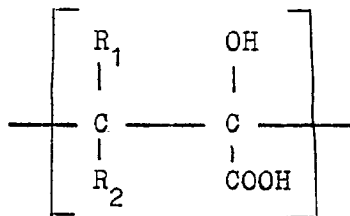
ha establecido que si se incorpora una cantidad demasiado grande, por ejemplo, superior al 5% en peso, de agente tensioactivo no iónico a la composición, antes de su secado por pulverización, se tropieza con un importante problema de capacidad del secador: estos agentes tensioactivos se descomponen a la temperatura habitualmente utilizada en los atomizadores y, por lo tanto, es preciso rebajar esta temperatura, y en consecuencia, la capacidad del secador, sin lo cual se escapa un humo negro y denso de la torre de atomización, provocando una fuerte contaminación del aire.

La firma solicitante ha descubierto, ahora, un nuevo "builder" sólido para composiciones sólidas de lavado, el cual, cuando se utiliza conjuntamente con un compuesto básico, secuestra más eficazmente que los otros "builders" conocidos, los iones responsables de la dureza del agua, el cual no contiene ni fósforo ni nitrógeno y que permite incorporar en las composiciones de lavado cantidades relativamente muy importantes de productos que no son sólidos, tales como los activadores de compuestos peroxidados, los agentes tensioactivos no iónicos y el peróxido de hidrógeno.

La presente invención concierne, por lo tanto, a composiciones sólidas para el lavado, la limpieza y el blanqueo, que contienen, por lo menos un compuesto básico

y una polilactona sólida derivada de un polímero de un ácido alfa-hidroxiacrílico que contiene unidades monómeras de fórmula

5



10

en la que R_1 y R_2 representan hidrógeno o un grupo alcoholo que comprende de 1 a 3 átomos de carbono.

15

Las polilactonas utilizadas según la invención, son ésteres intermoleculares e intramoleculares de homopolímeros o de copolímeros de ácidos alfa-hidroxiacrílicos. En estas polilactonas, alrededor de un 30 a un 100% y, en general, de 40 a 100% de las funciones ácidas de las unidades monómeras alfa-hidroxiacrílicas están esterificadas por funciones alcohol.

20

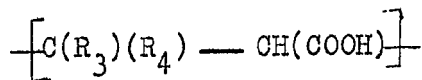
Preferentemente, se utilizan polilactonas derivadas de polímeros de ácidos alfa-hidroxiacrílicos, en las que R_1 y R_2 representan un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, pudiendo ser R_1 y R_2 idénticos o diferentes. Los mejores resultados se obtienen con polilactonas derivadas de polímeros en las que R_1 y R_2 representan hidrógeno.

25

Los polímeros de los que derivan las polilactonas de la presente invención, se eligen entre los homopolíme-

ros o copolímeros que contienen unidades tales como las definidas anteriormente, del mismo tipo o de varios tipos diferentes. Cuando se utilizan copolímeros, se eligen éstos entre los que contienen por lo menos un 50 % de unidades tales como las definidas anteriormente y, preferentemente, entre los que contienen por lo menos un 65 % de unidades iguales. Los mejores resultados se obtienen con los polímeros que no contienen más que unidades tales como las definidas anteriormente.

Entre los copolímeros cuyas polilactonas son utilizables, figuran los que contienen unidades derivadas de monómeros vinílicos sustituidos por grupos elegidos entre los grupos hidroxilo y carboxilo. Ventajosamente, estos copolímeros contienen unidades acrílicas de fórmula



en la que R_3 y R_4 representan un átomo de hidrógeno o un grupo alcoholilo que comprende de 1 a 3 átomos de carbono. Entre estos copolímeros, se prefiere utilizar los que contienen unidades derivadas del ácido acrílico no sustituido en las que R_3 y R_4 representan hidrógeno.

La polilactona derivada del ácido poli-alfa-hidroxiacrílico no sustituido conduce al mejor resultado.

El peso molecular medio de los polímeros del

ácido alfa-hidroxiacrílico de los que deriva la polilactona utilizada según la invención, determinada por medio de la relación de FLORY a partir de resultados combinados de ultracentrifugación y de medida de la viscosidad intrínseca (L. Manderkern y P.J. Flory, J. Chem. Physics, 1.952, 20, páginas 212 a 214), es superior a aproximadamente 300 y está comprendida ventajosamente entre 5.000 y 1.000.000 y, preferentemente, entre 10.000 y 600.000.

Cualquiera que sea su grado de polimerización y su índice de lactonización, las polilactonas utilizadas en el marco de la presente invención deben ser sólidas a la temperatura ordinaria. Por el contrario, las sales alcalinas o de amonio de los polímeros de ácidos alfa-hidroxiacéticos correspondientes, deben ser fácilmente solubles en agua a la temperatura ordinaria. No es necesario que las polilactonas utilizadas según la invención sean solubles en agua. Así, la polilactona del ácido poli-alfa-hidroxiacrílico no sustituido, preparada según la patente belga 817.679, presentada el 15 de julio de 1.974 a nombre de la firma solicitante, es insoluble en agua y conviene, no obstante, particularmente bien para las composiciones sólidas según la invención. En efecto, la sociedad solicitante ha comprobado de manera sorprendente, que cuando la composición sólida que contiene un compuesto básico y la polilactona del polímero del ácido alfa-hi-

droxiacrílico se pone en contacto con agua, la polilactona se hidroliza instantáneamente para dar la sal correspondiente del polímero del ácido alfa-hidroxiacrílico, que es soluble en agua.

5 Las polilactonas utilizables según la presente invención pueden ser preparadas por cualquier método en sí conocido. A título de ejemplo no limitativo, se puede uno inspirar en los procedimientos descritos por C. S. Marvel y otros (J. Am. Chem. Soc., 1.940, 62, página
10 3495-498), por L. M. Minsk y W. O. Kenyon (J. Am. Chem. Soc., 1.950, 72, páginas 2.650-654) o incluso por la firma solicitante (patente belga 817.679, presentada el 15 de Julio de 1.974).

15 Las composiciones para el lavado según la invención, contienen igualmente un compuesto básico. Por compuesto básico, la firma solicitante pretende designar todos los compuestos solubles en agua que confieren a éste un pH alcalino.

20 Los compuestos básicos pueden ser elegidos ventajosamente entre los silicatos, fosfatos, carbonatos, boratos o hidróxidos de amonio o de metales alcalinos, tales como sodio o potasio, o incluso los derivados peroxidados, tales como los perboratos, percarbonatos, perfosfatos o peróxidos de amonio o de metales alcalinos,
25 tales como sodio o potasio. Ha de quedar bien entendido

que pueden utilizarse igualmente otros derivados de carácter básico. El percarbonato de sodio y el perborato de sodio se han revelado como particularmente interesantes en las composiciones según la invención. En efecto, las
5 composiciones que contienen percarbonato de sodio o perborato de sodio en mezcla con la poliactona de acuerdo con la invención, se han revelado todavía más eficaces en el momento del lavado que las composiciones convencionales que contienen respectivamente percarbonato de sodio
10 o perborato de sodio, puesto que aquellas permiten especialmente disminuir aún más el grado o tasa de incrustación de la suciedad en los tejidos.

La cantidad de compuestos básicos introducida en la composición sólida es, en general, superior a 0,05
15 moles por 100 gramos de polilactona y, preferentemente, está comprendida entre 0,1 y 20 moles por 100 g de polilactona. Para aplicaciones particulares pueden convenir igualmente otras cantidades. Por ejemplo, es posible verse obligado a utilizar cantidades de compuesto básico
20 muy elevadas, según la aplicación. Igualmente, se pueden emplear varios compuestos básicos diferentes.

La cantidad total de mezcla de compuesto básico-polilactona en la composición sólida, puede ser muy variable. Esta depende del uso particular que deba hacerse
25 se de ella; contenidos superiores al 1 % en peso del peso

total de la composición y, preferentemente, superiores al 3 % en peso, son los más frecuentemente utilizados.

La mezcla de compuesto básico y polilactona según la invención, posee buenas propiedades secuestrantes. Estas propiedades secuestrantes se manifiestan para los iones metálicos en general y, particularmente, para los iones que determinan la dureza del agua, es decir, principalmente, los iones calcio y magnesio. Además, la polilactona utilizada en la mezcla presenta la ventaja de no contener nitrógeno ni fósforo en la molécula. Los elementos más susceptibles de provocar la eutrofización de las algas, quedan así eliminados.

Además, esta mezcla presenta la ventaja de conferir a las composiciones otras propiedades muy interesantes, tales como un buen poder de evitar que vuelva a depositarse la suciedad.

Las composiciones de acuerdo con la invención pueden contener, igualmente, otras sustancias elegidas en función del ámbito especial de aplicación de la composición. Entre éstas, se pueden citar los compuestos peroxidados distintos de los señalados anteriormente, tales como, por ejemplo, el agua oxigenada, los agentes tensioactivos catiónicos, aniónicos, no iónicos, anfóteros o anfóliticos, los activadores de las persales, los azulantes ópticos, los inhibidores de espuma, los enzimas, los

inhibidores del empañamiento, y los agentes que evitan que se deposite nuevamente la suciedad, los desinfectantes, los inhibidores de corrosión, los perfumes, los colorantes, los agentes que sirven para regular el pH, los
5 agentes capaces de liberar cloro activo, etc. Además, estas composiciones pueden contener, igualmente "builders" suplementarios, tales como, especialmente, el tripolifosfato de sodio, el nitrilotriacetato de sodio o cualquier otro "builder" conocido. Sin embargo, éstos deben utilizarse normalmente en cantidades menores que las utilizadas en las composiciones convencionales. El empleo simultáneo de la mezcla de compuesto básico-polilactona y de tripolifosfato de sodio, se ha revelado como muy interesante.

15 Entre los agentes tensioactivos aniónicos que pueden ser incorporados en las composiciones, figuran, especialmente, los sulfonatos y sulfatos, tales como los alcohilarilsulfonatos, como el dodecilmencenosulfonato, los alcohiletilsulfonatos, los alquenilsulfonatos, los
20 alcohilsulfonatos, los sulfatos de alcohol, los esterres de alfasulfoácido graso, los sulfatos de alcoholes o de amidas etoxilados, etc. Otros agentes tensioactivos aniónicos apropiados son los jabones alcalinos de ácidos grasos de procedencia natural o sintética. Los agentes tensioac-
25 tivos aniónicos pueden estar en forma de sales de sodio,

de potasio o de amonio, o incluso de sales de bases orgánicas, como la monoetanolamina, la dietanolamina o trietanolamina.

5 Como ejemplos de agentes tensioactivos catiónicos, se pueden citar, especialmente, el clorhidrato de octadecilamina, así como otros derivados del tipo de amonio cuaternario de aminas de largas cadenas lineales, que contienen de 8 a 18 átomos de carbono.

10 Los agentes tensioactivos anfotéricos y anfóteros pueden comprender derivados tales como el 3-(N,N-dimetil-N-hexadecilamonio) propano-1-sulfonato o el 3-(N,N-dimetil-N-hexadecilamonio)2-hidroxiopropano-1-sulfonato, las alcohilsulfobetainas, los amidoalquenosulfonatos, las aminas alifáticas sustituidas por un grupo carboxilo, sulfónico, fosfato o fosfino, ...

15 Igualmente pueden ser utilizados numerosos agentes tensioactivos no iónicos, tales como los condensados de éteres de polioles con alcoholes de cadena larga, ácidos grasos y alcohilfenoles que pueden contener de 3 a 30 grupos éter de glicol y de 8 a 20 átomos de carbono en la
20 cadena alcoholada, los productos de adición de óxido de etileno al polipropilenglicol, los óxidos de amina y los oxisulfuros que contienen por lo menos un radical en C₁₀-C₂₀ eventualmente etoxilados, y los condensados de óxidos
25 de alcoholo con aminas o amidas.

Esta lista de agentes tensioactivos se da a título de ejemplo; es evidente que pueden ser convenientes, igualmente, otros agentes tensioactivos que los señalados anteriormente, tales como los que se citan en el libro "Surface Active Agents" de A. M. Schwarz y J. W. Perry o en la patente de Estados Unidos 3.159.581. Se puede utilizar un solo tipo de agentes tensioactivos en la composición que es objeto de la presente invención, o mezclas de agentes tensioactivos.

Las composiciones según la invención pueden contener, igualmente, activadores de persales, tales como, por ejemplo,

- anhídridos de ácidos orgánicos como el ácido succínico, ácido ftálico, ácido adípico, ácido maleico, ácido clorobenzoico, ácido glutárico, ácido acético, ácido isoftálico,
- ésteres arílicos de ácidos alifáticos que tienen sustituyentes electronegativos en el núcleo fenilo, como el para-acetoxibencenosulfonato de sodio, el ácido acetilsalicílico, el ácido cloroacetilsalicílico, el para-butilroxibencenosulfonato de sodio, el ácido para-acetoxibenzoico, el cloroacetilfenol-4-sulfonato de potasio, el ácido 3,4,5-tri-(cloroacetil)gálico,
- derivados que contienen uno o varios átomos de nitrógeno y dos grupos acilo fijados en el mismo átomo de ni-

- trógeno, como la N,N-diacetilánilina, tetraacetiletilendiamina, triacetilmetilendiamina y tetraacetilmetilendiamina, triacetilhidrazina y tetraacetilhidrazina, tripropionilhidrazina, N,N-diacetil-N'-benzoilhidrazina, tetraacetilhexametilendiamina, N,N-diacetil-p-toluidina, N,N-diacetil-p-cloroanilina, N,N-dibutirilánilina, N,N,O-triacetilhidroxilamina,
- 5
- derivados acilados de la 2,4,6-trihidroxi-1,3,5-triazina, como el diacetilcianurato y el triacetilcianurato,
 - 10 tripropionilcianurato, dicitclohexanoilcianurato.
 - dimetilglioxima acetilada,
 - benzoilimidazol,
 - compuestos de azolinona, tales como los descritos en la patente de Estados Unidos 3.775.333, presentada el 30
 - 15 de junio de 1.972 a nombre de American Cyanamid.

Igualmente pueden convenir otros activadores de persales.

Como enzimas, se utilizarán, por ejemplo, enzimas de la clase de las proteasas, lipasas y amilasas.

- 20
- Como inhibidores del empañamiento y agentes que evitan que se deposite nuevamente la suciedad, se utilizarán, por ejemplo, benzotriazol o etilentiourea y carboximetilcelulosa o polivinilpirrolidona.

- 25
- Entre otros, pueden utilizarse como inhibidores de la corrosión, los silicatos solubles de sodio y de

potasio.

Como agentes capaces de liberar cloro activo, se pueden citar los fosfatos trisódicos clorados, los compuestos orgánicos de N-cloro, como el dicloroisocianurato de sodio, el ácido tricloroisocianúrico, las N-clo-
5 robencenosulfonamidas o las N-clorotoluenosulfonamidas,...

Cuando los aditivos que se desea incorporar en una composición sólida según la invención, son líquidos o pastosos a una temperatura inferior a 180° C, pueden
10 sin embargo ser añadidos a ésta muy fácilmente. En efecto, las polilactonas utilizadas son capaces de adsorber hasta aproximadamente 150 % de su peso, de un producto líquido o pastoso. Esto constituye una ventaja suplementaria particularmente importante de las composiciones
15 según la invención, puesto que se les puede añadir hasta un 150 % del peso de polilactona y, preferentemente, de 10 a 140 % en peso de polilactona de un coadyuvante líquido o pastoso.

Esta ventaja se revela decisiva cuando se desea
20 incorporar en una composición sólida para el lavado, un agente tensioactivo que está presente en forma de líquido o en forma pastosa, preferentemente un agente tensioactivo no iónico. Recuérdese, en efecto, que estos últimos presentan la ventaja de ser menos sensibles a la du-
25 reza del agua lo que permite la utilización de cantidades

menos grandes de agentes secuestrantes. Ahora bien, la utilización de agentes tensioactivos no iónicos en las composiciones sólidas, había sido estorbada hasta el presente por su estado líquido o pastoso a temperaturas inferiores a 180° C. La invención permite franquear este obstáculo. Así, se pueden adsorber ventajosamente sobre la polilactona que forma parte de la composición según la invención, agentes tensioactivos no iónicos, tales como, por ejemplo, derivados etoxilados.

10 La gran capacidad de adsorción de la polilactona permite, igualmente, introducir activadores de persales líquidos o pastosos a temperaturas inferiores a 180° C. Esto permite, en lo sucesivo, considerar el empleo de una gama mucho más extensa de activadores de persales en las composiciones sólidas para el lavado. Las polilactonas según la invención convienen, por ejemplo, particularmente bien, como soporte para la N,N,O-triacetilhidroxilamina. Siendo este activador líquido a la temperatura ordinaria, no puede ser incorporado fácilmente a las composiciones sólidas de lavado. Se ha comprobado que gracias a las polilactonas utilizadas según la presente invención, se pueden introducir grandes cantidades de este producto en las composiciones sólidas de lavado, adsorbiéndolo sobre dicha polilactona a razón de 10 a 150% del peso de esta última.

La polilactona presenta, además, la ventaja de poder adsorber igualmente grandes cantidades de peróxido de hidrógeno. Para realizar tales composiciones, se utiliza ventajosamente peróxido de hidrógeno en solución acuosa al 10 - 70 % y, preferentemente, a aproximadamente 30 % en peso.

La introducción directa de peróxido de hidrógeno en estas composiciones permite suprimir o reducir la adición de persales (perboratos, percarbonatos, etc.) que se utilizan, habitualmente, para obtener composiciones sólidas con poder oxidante, y que deben ser sintetizadas a partir de peróxido de hidrógeno.

Ha de quedar bien entendido que se pueden adsorber simultáneamente diferentes coadyuvantes líquidos o pastosos sobre la polilactona. En este caso, la cantidad total de coadyuvantes adsorbidos no sobrepasará el 150 % del peso de la polilactona. Así, por ejemplo, se puede adsorber simultáneamente sobre la polilactona una solución acuosa de peróxido de hidrógeno y un agente tensioactivo no iónico. En este caso, se obtienen gránulos de polilactona que presentan un contenido de oxígeno activo relativamente elevado y una estabilidad acrecentada durante el almacenamiento.

La presente invención concierne, igualmente, a la utilización de las composiciones sólidas definidas an-

teriormente para el lavado y el blanqueo de textiles y de fibras, para el lavado a máquina de la vajilla, para la limpieza de aparatos, depósitos, canalizaciones y absolutamente cualquier especie de superficies para usos industriales o domésticos, como, por ejemplo, el lavado fino a mano o a máquina, el lavado a temperatura elevada en máquinas de tambor, el lavado previo o prelavado, la limpieza de superficies de cerámica, vidrio, metal, plástico, madera, el blanqueo de materiales celulósicos (pastas de papel, de madera...), el blanqueo de aceites y de grasas, etc.

La temperatura a la que se pueden utilizar las composiciones según la invención, está comprendida, generalmente, entre 0 y 130° C. Generalmente, se utilizan temperaturas comprendidas entre 20 y 105° C. La temperatura depende de la naturaleza del artículo que se desea lavar, limpiar o blanquear, y de la técnica utilizada.

Un ejemplo de composición típica que puede ser conveniente para el blanqueo, contendrá especialmente, en peso

- de 10 a 95 % de uno o de varios compuestos peroxidados
- de 0 a 60 % de uno o de varios activadores de compuestos peroxidados,
- de 0,1 a 80 % de polilactona, eventualmente mezclada con un "builder" conocido

- de 0 a 50 % de un agente tensioactivo.
- de 0 a 50 % de un compuesto básico, cuya presencia es indispensable si el compuesto peroxidado no posee carácter básico.

5

Tales composiciones se utilizan a razón de 0,5 a 20 gramos por litro de agua, y las temperaturas de utilización varían entre 20 y 130° C, pudiendo variar el tiempo de blanqueo entre 1 y 200 minutos.

10

Estas composiciones pueden contener un compuesto peroxidado sólido tal como percarbonatos, perboratos, etc., o una solución acuosa de peróxido de hidrógeno, la cual, en este caso, es adsorbida sobre la polilactona, o los dos tipos de compuestos simultáneamente.

15

Para el lavado, se utilizará por ejemplo una composición que puede contener en peso, especialmente

20

- de 1 a 60 % de agente tensioactivo;
- de 1 a 90 % de polilactona eventualmente mezclada con otros builders conocidos
- de 5 a 50 % de uno o varios compuestos de carácter básico, que pueden ser eventualmente compuestos peroxidados.
- de 0 a 60 % de uno o varios activadores de compuestos peroxidados.

25

Tales composiciones se utilizan a razón de 0,5 a 20 gramos por litro de agua, a temperaturas comprendidas entre 10 y 110° C, y durante tiempos que pueden ir de 2 a 100 minutos:

Las composiciones para el lavado de la vajilla a máquina pueden contener, por ejemplo, en peso especialmente

- 5 - de 1 a 60% de polilactona, eventualmente mezclada con un builder conocido
- de 1 a 50% de un silicato alcalino soluble
- de 0,2 a 70% de un compuesto básico
- de 0 a 10% de un compuesto que libera cloro activo
- de 0 a 20% de un agente tensioactivo.

10 Tales composiciones se utilizan a razón de 0,5 a 15 g por litro de agua, a temperaturas comprendidas entre 20 y 80°C, durante tiempos que pueden ir de 1 a 100 minutos.

15 Una composición típica que puede ser conveniente para fregar, contendrá en peso especialmente

- de 1 a 20 % de agente tensioactivo
- de 0,1 a 25 % de polilactona, eventualmente mezclado con un builder conocido
- de 40 a 95 % de abrasivo
- 20 - de 0,1 a 20 % de compuesto básico
- de 0 a 10% de compuesto capaz de liberar cloro activo.

25 La limpieza de superficies de aparatos contaminados por impurezas orgánicas o inorgánicas y utilizados especialmente en las industrias alimentarias, se puede hacer a temperaturas comprendidas entre 20 y 90°C, duran-

te tiempos de 2 a 120 minutos, utilizando de 1 a 100 gramos por litro de agua de una composición que contiene en peso especialmente

- de 1 a 40% de un hidróxido de metal alcalino
- 5 - de 3 a 70% de polilactona, eventualmente mezclada con otro builder conocido
- de 0,1 a 30% de silicato alcalino
- de 0,1 a 15% de agente tensioactivo
- de 0 a 30% de tripolifosfato

10 Ha de quedar bien entendido que los ejemplos de composiciones anteriores, se dan a título de ejemplo y no como limitación. Pueden utilizarse igualmente, otras composiciones que contienen los dos constituyentes según la invención.

15 La presente invención concierne, además, a un procedimiento para la fabricación de las composiciones sólidas definidas anteriormente. Estas composiciones pueden ser preparadas según cualquier técnica en sí conocida, por mezclado, granulación o secado por pulverización.

20 Los gránulos de polilactona pueden ser obtenidos por los métodos habituales. Por ejemplo, el polímero puede ser compactado y, después, triturado y tamizado o incluso puede ser granulado, especialmente en una prensa para gránulos o en un mezclador y, después, triturado y tamizado. Estas granulaciones pueden efectuarse en presencia

25

de un aglomerante, tal como agua.

5 Si se desea utilizar en la composición un coadyuvante líquido o pastoso, se le incorpora a los gránulos de polilactona de manera en sí conocida, por ejemplo, por simple mezclado, eventualmente en caliente. A fin de hacer más fluido al coadyuvante, se puede igualmente mezclar el coadyuvante líquido con la polilactona en forma de polvo fino, en presencia de un aglomerante y, después, granular y secar la mezcla obtenida.

10 Los gránulos de polilactona eventualmente impregnados de coadyuvante líquido, pueden ser revestidos, para aumentar su resistencia mecánica. Este revestimiento se puede hacer, especialmente, en lecho fluido.

15 En la preparación de gránulos de polilactona se tendrá cuidado de que su densidad aparente y sus dimensiones sean próximas a las de los otros constituyentes de la composición, de manera que no aparezca segregación en el producto acabado durante el almacenamiento. El diámetro medio de los gránulos estará comprendido, de preferencia, entre 0,1 y 1,5 mm.

20 Como se ha dicho en lo que antecede, es indispensable que las polilactonas utilizadas en el marco de la presente invención, están asociadas a un compuesto básico. En efecto, si las composiciones no llevan un compuesto como éste, la polilactona es incapaz de cumplir su función

de builder secuestrando los iones responsables de la dureza del agua.

5 Se ha observado, de manera sorprendente, que las composiciones que contienen la mezcla de polilactona y compuesto básico, y que constituyen el objeto de la presente invención, son más eficaces cuando son añadidas directamente en estado sólido en el medio de lavado, de limpieza o de blanqueo, que las composiciones similares en las que la polilactona está reemplazada por una cantidad correspondiente del poli-alfa-hidroxiacrilato correspondiente a su hidrólisis.

10 Con el fin de poner mejor de manifiesto los resultados notables obtenidos según el procedimiento de la invención, se dan a continuación, a título de ejemplo, algunos resultados de ensayos.

Ejemplo de lavado Nº 1.

15 Este ejemplo tiene como finalidad, comparar la eficacia de lavado de una composición que contiene un compuesto básico y la polilactona según la invención, con la de una composición similar, en la cual la polilactona está reemplazada por un builder conocido, el poli-alfa-hidroxiacrilato de sodio.

20 Los ensayos de lavado han sido realizados en una máquina lavadora de laboratorio Terg-O-tometer, fabricada por US Testing Co Hoboken (E.E.U.U.), mediante polvos de

lavar, cuya composición se da en la Tabla I.

Las condiciones de lavado son las siguientes:

- temperatura : 60°C
- duración : 10 minutos
- 5 - velocidad de agitación : 80 veces por minuto
- agua empleada : -dureza : 15 grados franceses
-relación Ca/Mg : 4:1
-volumen : 1 litro
- polvo de lavar incorporado : 2 g/l
- 10 - probetas de tela para ser lavadas: - 5 piezas manchadas de la misma naturaleza
- 5 piezas blancas de la misma tela que las piezas manchadas.
- peso de tela/peso de solución : 1/50

15 Las probetas de tela para ser lavadas se ensucian con negro de humo y una materia grasa. Se han utilizado diferentes tipos de probetas: telas de algodón preparadas, respectivamente por EMPA (Suiza) (algodón 1), WFK Krefeld (RFA) (algodón 2) y TEST FABRICS (Estados Unidos) (algodón 3), así como de poliéster-algodón, de poliamida y de acetato de celulosa, fabricadas por TEST FABRICS (Estados Unidos).

20 Las probetas de tela para ser lavadas, se introducen en la máquina de lavar menos de 5 minutos después
25 de la introducción del polvo de lavar.

El efecto del tratamiento de lavado sobre las diversas probetas se mide por la variación de su blancura. La medida de la blancura se efectúa con ayuda de un reflectómetro RFC 3 (Zeiss), provisto de un filtro tricromático verde normalizado por la CIE. Los valores obtenidos para las reflectancias se dan en reflectancia absoluta.

Para cada probeta manchada, el grado de eliminación de la suciedad, en tanto por ciento, es decir la relación $\frac{\text{suciedad eliminada}}{\text{suciedad a eliminar}} \times 100$, viene dado por la fórmula:

$$\frac{\text{reflectancia después del lavado} - \text{reflectancia antes del lavado}}{\text{reflectancia inicial (antes de la formación de las manchas)} - \text{reflectancia antes del lavado}} \times 100$$

El grado de eliminación de la suciedad es igual a la media aritmética de los resultados precedentes para el conjunto de las probetas de un mismo tipo; el grado medio de eliminación de la suciedad para todos los tipos de probetas es como tal igual a la media aritmética de los grados de eliminación de cada tipo de suciedad. Los resultados globales se dan en la Tabla I siguiente.

TABLA I

Composición del polvo, % en peso	Polyo A 1 según la invención	Polyo Ref. 1 de referencia	Polyo A 2 según la invención	Polyo Ref. 2 de referencia
- Jabón de sebo hidrogenado	3	3	3	3
- Agente tensioactivo aniónico LAS DOBANE JN (dodecilsulfonato)	2,5	2,5	2	2
-Agentes tensioactivos no iónicos - ALFOL etoxilado . fracción de C ₁₆ -C ₁₈ etoxilada con 50 moles de óxido de etileno . fracción de C ₁₀ -C ₁₂ etoxilada con 5 moles de óxido de etileno	6	6	0	0
- Silicato de sodio	0,5	0,5	6	6
- Percarbonato de sodio (13,8 % de oxígeno activo)	10,5	10,5	10,5	10,5
- Polilactona derivada del ácido poli-alfa-hidroxi- acrílico (peso molecular medio 40.000) con 90 % de producto seco	14,5	14,5	14,5	14,5
- Poli-alfa-hidroxiacrilato de sodio	13,9	-	11	-
- Sulfato de sodio anhidro	-	21,8	-	17,3
- Carbonato de sodio	37,4	41,2	45,7	46,7
	11,7	-	7,3	-
Grado medio de eliminación de la suciedad, %	22,6	19,7	22,6	19,9

El examen de la Tabla I muestra que la polilactona se revela como un builder muy eficaz a concentraciones muy débiles.

Además, si se tiene en cuenta el hecho de que
5 los polvos A 1 y A 2 dan, por hidrólisis, las mismas concentraciones de poli-alfa-hidroxiacrilato que las presentes respectivamente en los polvos de referencia Ref. 1 y Ref. 2, se comprueba que los polvos que contienen la polilactona, permiten, en promedio, la eliminación de un grado
10 más elevado de suciedad.

Ejemplo de lavado Nº 2.

Este ejemplo tiene como finalidad comparar la eficacia del lavado de una composición, en la cual se ha reemplazado todo o parte del tripolifosfato de sodio por
15 la polilactona derivada del ácido poli-alfa-hidroxiacrílico según la invención con la del polvo comercial correspondiente, que no contiene más que tripolifosfato de sodio.

Los ensayos de lavado han sido realizados en las mismas condiciones que las recogidas en el Ejemplo de lavado Nº 1. El contenido de polilactona de todas las
20 composiciones recogidas en la Tabla II siguiente, ha sido adaptado hasta dar un grado medio de eliminación de la suciedad (tal como se ha definido en el Ejemplo de lavado Nº 1) idéntico para todos los ensayos.

TABLA II

	Polyo A 1 segun la invención	Polyo A 2 segun la invención	Polyo A 3 segun la invención	Polyo A 4 segun la invención	Polyo A 5 segun la invención	Polyo Ref. 3 de referencia	Polyo Ref. 4 de referencia
Composición del polvo, % en peso							
- Jabón de sebo hidrogenado	3	3	3	3	3	3	3
- Agente tensioactivo aniónico IAS DOBANE JN(dodecilsulfonato)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
- Agentes tensioactivos no iónicos -ALFOL etoxilado	6	6	6	6	6	6	6
. fracción de C ₁₆ -C ₁₈ etoxilada con 50 moles de óxido de etileno	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
. fracción de C ₁₀ -C ₁₂ etoxilada con 5 moles de óxido de etileno	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5
- Silicato de sodio	14,5	14,5	14,5	14,5	14,5	14,5	14,5
- Perborato de sodio (13,8 % de oxígeno activo)	0	0	0	0	0	0	0
- Perborato de sodio (10 % de oxígeno activo)	0	0	0	0	0	0	0
- Polilactona derivada del ácido poli- -alfa-hidroxiacrílico(peso molecular medio 40.000)con 90% de producto seco	13,9	12,8	9	2,5	13,9	0	0
- Tripolifosfato de sodio (STPP)	0	2	8,5	30	0	40	40
- Sulfato de sodio anhídrido	37,4	38,2	41,2	30,5	22,6	23	8,2
- Carbonato de sodio	11,7	10	4,3	0	21	0	9,3
Grado medio de eliminación de la su- ciedad, %	22,6	22,6	22,6	22,6	22,6	22,6	22,6

El examen de los resultados dados en la Tabla II muestra que, para obtener un efecto de detergencia idéntico, es preciso utilizar cantidades más pequeñas de polilactona que las de tripolifosfato de sodio.

5 Por otra parte, de la comparación de los ensayos realizados con los polvos A1 y A4 resulta que la polilactona es particularmente eficaz a pequeñas concentraciones. En efecto, para obtener una detergencia idéntica, se ha reemplazado en el polvo A 4, 10 g de STPP por 2,5 g de
10 polilactona, o sea una eficacia 4 veces mayor para la polilactona que para el STPP, mientras que en el polvo A 1 se han reemplazado 40 g de STPP por 13,9 g de polilactona, o sea una eficacia 2,9 veces mayor para la polilactona.

15 Ejemplo de utilización de la polilactona como soporte N° 1

Este ejemplo muestra la capacidad de adsorción de un coadyuvante líquido por la polilactona. El coadyuvante líquido utilizado es un agente tensioactivo no iónico, el DOBANOL 45-11 constituido por una fracción de
20 C₁₄-C₁₅ etoxilada con 11 moléculas de óxido de etileno.

Se han utilizado gránulos de la polilactona derivada del ácido poli-alfa-hidroxiacrílico (peso molecular comprendido entre 35.000 y 700.000) de diámetro comprendido entre 0,50-0,84 mm.
25

El procedimiento utilizado para fijar el agente tensioactivo es el siguiente:

5 El agente tensioactivo se introduce en un mezclador mantenido a una temperatura de 50° C mediante termostato. Después de la fusión del agente tensioactivo, se introduce la polilactona y se mezcla durante 5 minutos a 50° C. Se enfría a 25° C y se toma una muestra, sobre la que se mide la tendencia al aterronamiento y el peso específico aparente.

10 El aparato utilizado para medir la tendencia al aterronamiento está constituido por una célula cilíndrica de cobre o de acero inoxidable, de 29,8 mm. de diámetro, y de 170 mm. de altura, provista, por una extremidad, de un émbolo y, por la otra extremidad, de un tapón
15 de 10 mm. de espesor. Se pesan 50 g de producto, que se tamizan durante 5 minutos sobre un tamiz vibrante de 0,841 mm, se mide la cantidad de producto rechazado (r_1) y la cantidad de producto que ha atravesado el tamiz (P_1). Se reconstituye la muestra inicial de 50 g y se introduce
20 en la célula. Se cierra mediante el émbolo, sobre el cual se ha depositado un peso suplementario de manera que se tenga una presión de 0,35 kg/cm². Se deja permanecer el conjunto en una estufa ventilada, durante 17
25 horas a 42° C. Seguidamente, se vacía la célula y se tamiza durante 5 minutos sobre el mismo tamiz vibrador de

0,841 mm. y se mide el producto rechazado (r_2) y la cantidad que ha atravesado el tamiz (P_2). La tendencia al aterronamiento en % viene dada por la relación siguiente:

$$5 \quad \frac{r_2}{r_2 + P_2} \times 100 - \frac{r_1}{r_1 + P_1} \times 100$$

El peso específico aparente por vertido libre, se determina por un procedimiento análogo al descrito en las normas ASTM D 392-38 y B 212-48, recomendadas, respectivamente, para la medida del peso específico aparente de los polvos de moldeo y de los polvos metálicos. El aparato utilizado es, sin embargo, ligeramente diferente. Consiste en un embudo troncocónico, cuya base grande tiene un diámetro de 53 mm. y la más pequeña, provista de un obturador de apertura total, tiene un diámetro de 21 mm, siendo la altura entre las bases de 58 mm. y el volumen útil de aproximadamente 60 cm³.

El receptáculo cilíndrico de un volumen de 50 cm³, tiene un diámetro interior de 37 mm. y una altura igual a aproximadamente 46 mm. La base del embudo está colocada a 65 mm. por encima del fondo del receptáculo. El método de operar es idéntico al descrito en las normas ASTM. Se cierra el obturador del embudo y se llena éste con el producto a examinar, enrasando a nivel del

borde superior del embudo con ayuda de una lámina rectilínea. Se dispone el receptáculo en el eje del embudo y se abre el obturador. Después del vertido de la materia, se enrasa al nivel superior del receptáculo. El peso específico aparente por fluidez libre es igual a la relación
 5 entre el peso de la materia en el receptáculo expresado en kilogramos, y el volumen del receptáculo expresado en dm^3 .

Los resultados en función de la cantidad variable de agente tensioactivo para un mismo peso de polilactona se dan en la Tabla III siguiente.
 10

TABLA III

15	DOBANOL 45-11 g	Polilactona g	Fluidez	Aterronamiento	Peso específico aparente kg/dm ³
	75	75	Muy buena	0,1	0,48
	93,75	75	Muy buena	-	-
	112,50	75	aterronamiento	no determinable	-

20 La polilactona impregnada de agente tensioactivo es fácil de granular. Los gránulos obtenidos presentan una buena fluidez y la coloración del producto no se altera.

Ejemplo de lavado Nº 3

25 Este ejemplo muestra la eficacia del lavado de

una composición de materia que conviene para el lavado en la cual se ha reemplazado todo o parte del tripolifosfato del polvo de referencia Ref. 3, por la polilactona utilizada como soporte de agente tensioactivo, conforme al ejemplo descrito anteriormente.

5

El lavado se ha realizado en las mismas condiciones que las que se dan en el Ejemplo de lavado Nº 1 y el método de operación era idéntico, a excepción del hecho de que la solución de lavado ha sido preparada un cierto espacio de tiempo antes de la introducción de las probetas de tela sucias. La tabla IV siguiente da las composiciones de los diversos polvos de lavar utilizadas.

10

TABLA IV

Polvo	Ref. 3								
	A 3	A 6	A 7	A 8	A 9	% en peso			
- Jabón de sebo hidrogenado	3	3	3	3	3				
- Agente tensioactivo aniónico LAS DOBANE JN (dodecylbenzenosulfonato)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5				
- Agentes tensioactivos no iónicos									
-ALFOL etoxilado									
. Fracción de C ₁₆ -C ₁₈ etoxilada con 50 moles de óxido de etileno	6	6	6	6	6				
. Fracción de C ₁₀ -C ₁₂ etoxilada con 5 moles de óxido de etileno	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5				
-DOBANOL 45-11									
. Fracción de C ₁₄ -C ₁₅ etoxilada con 11 moles de óxido de etileno	-	7	7	7	7				
- Silicato de sodio									
- Percarbonato de sodio (13,8 % de oxígeno activo)	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5				
- Polilactona derivada del ácido poli-alfa-hidroxiacrílico (peso molecular comprendido entre 35.000 y 700.000)	14,5	14,5	14,5	14,5	14,5				
- Tripolifosfato de sodio (STPP)	-	7	7	7	7				
- Sulfato de sodio anhidro	40	22	12	2	-				
	23	27	37	47	49				

Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla V siguiente:

TABLA V

Polvo	STPP %	Polilactona %	DOBANOL %	Grado de eliminación de la suciedad, %			Poliámida	Acetato de celulosa	
				Algodón 1	Algodón 2	Algodón 3			
Ref.3	40	-	-	32,7	57,4	15,1	12,5	39,2	20,1
A 6	22	7	7	33,8	61,4	14,7	15,1	46,7	21,0
A 7	12	7	7	27,6	54,5	15,2	13,9	33,1	19,8
A 8	2	7	7	18,8	41,2	14,7	12,5	18,6	18,6
A 9	-	7	7	17,6	39,7	12,9	13,0	21,8	19,1

Los resultados de los ensayos recogidos en la Tabla V anterior muestran que se puede disminuir mucho el contenido de tripolifosfato de sodio cuando se utiliza la polilactona, gracias al hecho de que las propiedades de adsorción de la polilactona permiten introducir cantidades suplementaria de un agente tensioactivo, tal como el DOBANOL sin que se observe una disminución clara del grado de eliminación de la suciedad. En ciertos casos, ni siquiera se observa disminución de este grado de eliminación de la suciedad cuando se suprime completamente el STPP (ver polietileno-algodón).

Ejemplo de utilización de la polilactona como soporte Nº 2

Este ejemplo muestra la capacidad de adsorción de un coadyuvante líquido por la polilactona. El compuesto líquido es una solución acuosa al 70 % en peso de peróxido de hidrógeno.

Se ha utilizado una polilactona derivada del ácido poli-alfa-hidroxiacrílico de peso molecular medio igual a aproximadamente 50.000.

El procedimiento utilizado para fijar la solución acuosa de peróxido de hidrógeno es el siguiente:

Se introducen 8 g de polilactona seca en 110 cm³ de benceno seco, y se calienta a reflujo durante 2 horas. La mezcla se enfría a + 10° C y se introducen, gota

a gota, bajo agitación a unas 1.500 revoluciones/minuto, 3,93 g de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 70%. La duración de la introducción es de 10 minutos. Después de filtración y destilación bajo vacío del benceno, se recoge la polilactona impregnada de peróxido de hidrógeno.

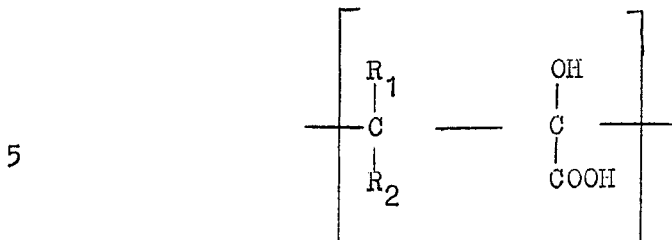
El contenido de oxígeno activo después del secado es de 104 g por kilogramo y la pérdida de oxígeno activo después de un mantenimiento durante 4 días a 32°C y a un 80% de humedad es de 1,3%.

La presente solicitud, que corresponde a las presentadas en Luxemburgo, el 25 de Junio de 1974, nº 70 411 y 23 de Septiembre de 1974, nº 70960, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- REIVINDICACIONES -

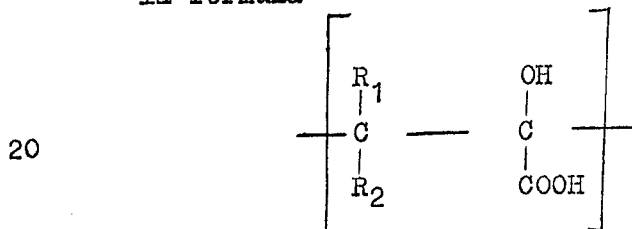
1ª.- Procedimiento para el lavado, la limpieza o el blanqueo, caracterizado porque se hace reaccionar una polilactona sólida derivada de un polímero de un ácido al

fa-hidroxiacrílico que contiene unidades monómeras de la fórmula

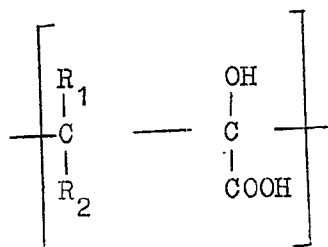


10 en la que R₁ y R₂ representan hidrógeno o un grupo alcoholo que comprende de 1 a 3 átomos de carbono, en el medio de lavado, de limpieza o de blanqueo, con un compuesto básico utilizado en cantidades superiores de 0,05 moles de compuesto básico por cada 100 gramos de polilactona, a una temperatura comprendida entre 0 y 130°C.

15 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el polímero es un copolímero que contiene por lo menos 50% en moles de unidades monómeras de la fórmula



25 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el polímero es un polímero que no contiene más que unidades monómeras de la fórmula



5 4ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque R₁ y R₂ representan hidrógeno o el grupo metilo.

10 5ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque R₁ y R₂ re presentan hidrógeno.

6ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque el peso mo-
lecular del polímero comprendido entre 5.000 y 1.000.000.

15 7ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque la polilac-
tona es un éster intermolecular e intramolecular de un po-
límero de un ácido alfa-hidroxiacrílico, en el cual de un
30 a un 100% de las funciones ácido de las unidades monó-
meras alfa-hidroxiacrílicas, están esterificadas por fun-
ciones alcohol.

20 8ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado porque el compues-
to básico se elige entre los silicatos, fosfatos, carbona-
tos, boratos, hidróxidos, perboratos, percarbonatos, per-
fosfatos y peróxidos de amonio o de metales alcalinos.

25

9ª.- Procedimiento según la reivindicación 8ª, caracterizado porque el metal alcalino es sodio o potasio.

5 10ª.- Procedimiento según una u otra de las reivindicaciones 8ª y 9ª, caracterizado porque el compuesto básico es percarbonato de sodio.

11ª.- Procedimiento según una u otra de las reivindicaciones 8ª y 9ª, caracterizado porque el compuesto básico es perborato de sodio.

10 12ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 11ª, caracterizado porque se introduce simultáneamente en el medio un agente tensioactivo.

15 13ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 12ª, caracterizado porque un coadyuvante de las composiciones de lavado, de limpieza y de blanqueo, líquido o pastoso a temperaturas inferiores a 180°C, se adsorbe sobre la polilactona.

20 14ª.- Procedimiento según la reivindicación 13ª, caracterizado porque la cantidad de coadyuvante adsorbida sobre la polilactona está comprendida entre 10 y 140% del peso de polilactona.

15ª.- Procedimiento según la reivindicación 13ª, caracterizado porque el coadyuvante adsorbido es un activador de las persales.

25 16ª.- Procedimiento según la reivindicación 15ª,

caracterizado porque el activador es la N,N,O-triacetil-
hidroxilamina.

17^a.- Procedimiento según la reivindicación 13^a,
caracterizado porque el coadyuvante adsorbido es un agen-
te tensioactivo:

5 18^a.- Procedimiento según la reivindicación 17^a,
caracterizado porque el agente tensioactivo es un agente
tensioactivo no iónico.

10 19^a.- Procedimiento según la reivindicación 18^a,
caracterizado porque el agente tensioactivo es un conden-
sado de alcohol de cadena larga alcoholada con óxido de eti-
leno.

20^a.- Procedimiento según la reivindicación 13^a,
caracterizado porque el coadyuvante adsorbido es peróxido
de hidrógeno.

15 21^a.- Procedimiento según la reivindicación 20^a,
caracterizado porque el peróxido de hidrógeno es adsorbido
en forma de solución acuosa.

20 22^a.- Procedimiento según la reivindicación 21^a,
caracterizado porque la solución acuosa contiene de 10 a
70% en peso de peróxido de hidrógeno.

23^a.- PROCEDIMIENTO PARA EL LAVADO, LA LIMPIEZA
O EL BLANQUEO.

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-
tecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de cuarenta y tres hojas
escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, **6 JUN. 1975**
P.A.

5

Alberto de Eizaburu
por Poder
Arte

31-5-75
jui

- 43 -