



ESPAÑA

18	ES	11	NUMERO	10	A1
		21	447.857		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			12.5.76		

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	20033/75		15.5.75		Gran Bretaña
	47390/75		18.11.75		" "
	47389/75		18.11.75		" "
	47387/75		18.11.75		" "

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

64	TITULO DE LA INVENCION
	UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UNA COMPOSICION BLANQUEADORA DESENSIBILIZADA.

71	SOLICITANTE (S)
	INTEROX CJEMICALS LIMITED

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Hanover House, 14 Hanover Square. London W1R 0BE Inglaterra

72	INVENTOR (ES)
	Joseph Edmund McCRUDDEN; David Smith HORNE; Alan PRODGERS; Alan Edward COMYNS; Alan SMITH; Peyer John RUSSELL y Robert Eric TALBOT, británicos.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU

1

RESUMEN DE LA INVENCION

5

10

15

20

25

30

Esta invención proporciona composiciones blanqueadoras y detergentes que contienen un peróxido de diacilo de fórmula general $ROOR^1$, donde R representa un radical ftaloílo y R^1 un radical tal que $ROOR^1$, $ROOR$ y R^1OOR^1 son todos solubles en soluciones acuosas débilmente alcalinas. Las composiciones, que opcionalmente contienen una persal tal como perborato sódico, preferiblemente en una relación molar de 1 mol por mol de peróxido de diacilo, son especialmente adecuadas para el lavado o blanqueo a una temperatura de 30-60°C. La invención también proporciona composiciones de peróxidos de diacilo desensibilizadas al impacto o a la abrasión por contacto íntimo con un diluyente, v.g. sulfato magnésico, ácido láurico o tripolifosfato sódico y protegidas contra la interacción destructiva con otros componentes de la composición blanqueadora o detergente durante el almacenamiento. Los peróxidos de diacilo preferidos son el peróxido de diftalóilo, especialmente para los tejidos coloreados.

COMPENDIO DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a composiciones blanqueadoras o composiciones detergentes que contienen un agente blanqueador y más especialmente a la provisión de composiciones con actividad blanqueadora a temperaturas de lavado bajas.

En la actualidad, las composiciones detergentes convencionales contienen tetrahidrato de perborato sódico como agente blanqueador. Asimismo, existe la tendencia hacia el lavado a una temperatura más baja teniendo en cuenta el creciente uso de fibras sintéticas y de acabados especiales. Sin embargo, el perborato es relativamente ineficaz a temperaturas comprendidas entre 30 y 50°C y, por consiguiente, está resultando

1 conveniente sustituirlo o activarlo, especialmente para los
cortos ciclos normalmente utilizados en las máquinas lavado-
ras domésticas.

5 Se han propuesto diversos activadores pero muchos de
ellos, por ejemplo el tetracetilglicolurilo y la tetracetil-
etilendiamina, generan como especias blanqueadoras activas
el ácido peroxiacético que tiene un olor pungente caracterís-
tico que es reconocible por los usuarios en la casa y es di-
fícil de enmascarar. Además, estos activadores contienen ni-
10 trógeno y por lo tanto exacerban los problemas de eutrofica-
ción. Por consiguiente, es conveniente proporcionar un acti-
vador exento de nitrógeno que preferiblemente no genere áci-
do peroxiacético.

15 Una clase de compuestos que contienen oxígeno activo
son los peróxidos de diacilo. Ciertos miembros de la clase
han sido descritos hace muchos años en la patente belga
603.768 por Thomas Hedley & Co. como agentes blanqueadores
adecuados, cuya adecuación era determinada por un ensayo de
20 solubilidad que medía la cantidad de peroxiácido (la especie
blanqueadora activa) formada por el peróxido de diacilo en
una solución detergente acuosa a 50°C al cabo de 5 minutos.
El ensayo podía producir valores desde 0 a 17,5, indicando
unos valores de 2,0 como mínimo que los agentes blanqueadores
eran satisfactorios. La mayoría de los agentes blanqueadores
25 satisfactorios eran peróxidos asimétricos que contenían un
radical benzóilo y un radical alifático, v.g. peróxido de ben-
zoilsuccinilo, que daba uno de los mejores resultados en el
ensayo. Hedley descubrió que el valor conseguido por un peró-
xido de diacilo en su ensayo estaba relacionado con la capaci-
30 dad blanqueadora del peróxido de diacilo. Sin embargo, hemos

1 encontrado que cuando los peróxidos de diacilo asimétricos,
como el peróxido de benzoilsuccinilo, se ponen en contacto
con una solución acuosa débilmente alcalina, aparece una ten-
dencia a que se forme peróxido de dibenzoílo prácticamente
5 insoluble. Por consiguiente, existe un gran riesgo de efectos
secundarios perjudiciales tales como daños localizados en la
fibra, en el acabado o en el colorante debido a que el agen-
te blanqueador insoluble sea arrastrado al tejido que ha de
ser lavado. En segundo lugar, la especie blanqueadora activa
10 producida a partir del peróxido de dibenzoílo es el ácido pe-
roxibenzoico que produce daños a los colorantes a las concen-
traciones de oxígeno activo comúnmente empleadas en las solu-
ciones de lavado y blanqueo. Así, en la práctica, Hedley no
distingue adecuadamente entre un agente blanqueador aceptable
15 y uno inaceptable. Hedley también describió un compuesto, el
peróxido de 4,4'-dicarboxidibenzoílo, que no forma peróxido
de dibenzoílo pero que da en su ensayo un valor de 3,8 sola-
mente, indicando que se ha producido menos del 22 % del pero-
xiácido. Aparentemente no consideraron suficientemente intere-
20 sante para ellos la determinación de sus propiedades de elimi-
nación de los colores.

En la patente británica 1.293.063 posterior, Procter &
Gamble propusieron un peróxido de diacilo mejorado, el peróxi-
do de benzoilglutarilo. Sin embargo, como sus análogos descri-
25 tos por Hedley, es capaz de producir peróxido de dibenzoílo y
ácido peroxibenzoico y, por consiguiente, en ese aspecto no
es más adecuado que, por ejemplo, el peróxido de benzoilsuc-
cino.

Hemos descubierto que los inconvenientes mencionados
30 pueden ser mejorados empleando como agente blanqueador un pe-

1 diciones acuosas débilmente alcalinas.

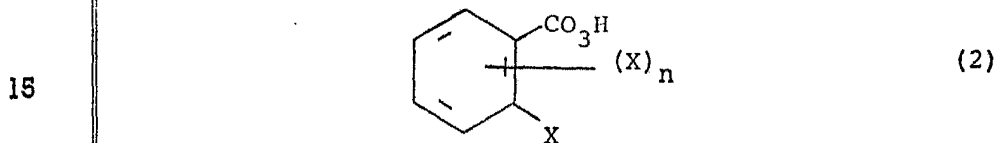
 Puede determinarse si un peróxido de diacilo es soluble en condiciones acuosas débilmente alcalinas mediante el siguiente ensayo descrito por Hedley.

5 Se disuelven 2,5 g de pirofosfato tetrasódico y 0,5 g de dodecilmecenosulfonato sódico en 1 litro de agua destilada y se deja que alcancen el equilibrio a 50°C en un baño termostáticamente controlado. Se vierte la solución en un matraz de 3 bocas, de 2 litros de capacidad, provisto de un
10 agitador que gira a 600 rpm. Se añade a la solución, con constante agitación, una cierta cantidad de peróxido de diacilo en forma de polvo fino, equivalente a 35 ppm de oxígeno disponible y se continúa mezclando durante 5 minutos. Se toman dos partes alícuotas de 100 cm³ de la solución y se pipetean en matraces cónicos que contienen cada uno 0,4 g de yoduro potásico y 15 cm³ de ácido acético glacial. Se valora
15 el yodo libre con una solución de tiosulfato sódico 0,025N empleando almidón como indicador. La cantidad media de tiosulfato sódico 0,025N que es equivalente al yodo liberado da la
20 concentración del peróxido de diacilo.

 Para los fines de esta memoria, se considera que un peróxido de diacilo es soluble solamente si alcanza un valor en el ensayo de 7,5 como mínimo, utilizando un equipo normal en el que el peróxido de 4-metoxibenzoilsuccinoílo alcance un
25 valor de 8,1 y el peróxido de benzoilsuccinilo un valor de 12,8. Preferimos que los peróxidos de diacilo presenten un valor de 10 o más. Hemos encontrado que el peróxido de diftalóílo tiene un valor en este ensayo muy similar al del peróxido de benzoilsuccinilo, es decir, dentro de un margen de
30 alrededor de 0,5.

1 Por disolución de los peróxidos de diacilo en condi-
ciones acuosas débilmente alcalinas, se produce la hidrólisis
con formación de aniones peroxiácido que son o producen espe-
cies blanqueadoras activas. Pueden producirse reacciones com-
5 petitivas o consecutivas en la formación de los peróxidos
de diacilo de fórmula general ROOR y R¹OOR¹. Por consiguiente
a no ser que cualquier peróxido de diacilo de nueva formación
sea también soluble, se resta oxígeno activo de la solución
acuosa y en general esto conduce a un uso menos eficiente del
10 oxígeno activo y a blanqueo localizado y problemas similares.

Preferiblemente R representa un radical tal que en so-
lución acuosa se genera un peroxiácido de fórmula general (2):



donde X representa un grupo carboxi o peroxicarboxi y n es
igual o mayor de 0 o aniones de los mismos, estando además
opcionalmente sustituido el núcleo bencénico en R con un gru-
20 po alquilo inferior, nitro o cloro. Estos compuestos tienen
un grupo carboxi en posición orto con respecto a un grupo pe-
roxicarboxi y por consiguiente presentan tres ventajas. En
primer lugar, la presencia del grupo carboxi al parecer redu-
ce la interacción entre el peroxiácido y el tejido, reducien-
25 do con ello el daño causado a la fibra. En segundo lugar, los
productos pueden ser formados selectivamente con más facilidad
ya que el peróxido de diacilo puede formarse a partir de un
anhídrido interno como precursor. Esta ventaja es especialmen-
te aplicable cuando n es 0 o cuando X representa exclusivamen-
30 te grupos carboxi o cuando n es 2 y los dos grupos X adiciona-

1 les se encuentran en posición orto uno con respecto a otro,
representando uno de los grupos X un grupo carboxi y el otro
un grupo peroxicarboxi. En tercer lugar, lo que es muy impor-
5 tante, el daño causado al colorante es menor como resultado
de que el grupo carboxi se encuentra en posición orto con
respecto al o a los grupos peroxicarboxi. En algunas realiza-
ciones especialmente preferidas n es 0, es decir, R represen-
ta un radical 2-carboxibenzoílo. Este radical es especialmen-
te conveniente porque puede ser producido sencilla y selecti-
10 vamente a partir de una materia prima barata y fácilmente
asequible, el anhídrido ftálico y de los compuestos aquí des-
critos, es de empleo relativamente seguro sobre los tejidos
coloreados y sobre los tejidos con acabados especiales. Las
determinaciones de fluidez indican que este peróxido de diacilo
15 despolimeriza a la celulosa no más que el perborato sódico
blanqueador convencional, a pesar de ser activo a temperaturas
más bajas y los ensayos de lavado indican que el efecto abri-
llantador de diversos derivados de diestiril-difenilo o de tri-
azinil-estilbena no es significativamente alterado.

20 En algunas realizaciones, el radical ftaloílo R contie-
ne por lo menos tres grupos carboxi o peroxicarboxi, es decir
 m es 2 o mayor en la fórmula general (1) y en algunos casos
 n es igual o mayor de 1 en la fórmula general (2). Cuando se
utilizan peróxidos de diacilo en solución acuosa, el produc-
25 to ácido multicarboxilado resultante formado cuando el peroxi-
ácido ha cedido su oxígeno activo presenta propiedades refor-
zantes mejoradas en comparación con el producto que resulta
del ácido monoperoxiftálico y que contiene solamente dos gru-
pos carboxi. Esta ventaja resulta más marcada cuando m es 4 o 5.

30 Se observará que, en teoría, m en la fórmula general (1)

1 puede tener un valor comprendido entre 1 y 5. Sin embargo, en
la práctica, la presencia de un número crecientemente mayor
de sustituyentes peroxiácido conduce a una molécula crecien-
5 temente inestable. En la práctica, por lo tanto, es aconseja-
ble tener cuidado en la manufactura y manipulación de los pe-
róxidos de diácilo que generan estos peroxiácidos, especial-
mente si no se han adoptado todas las precauciones contra los
impactos y fricciones.

10 Cuando m es mayor de 1, es preferiblemente 2 o 3. Cuan-
do m en la fórmula es 2 y X es carboxi, los peroxiácidos ade-
cuados generados son el ácido monoperoxitrimelítico (dos isó-
meros) y el ácido monoperoxihemimelítico (dos isómeros) pero
cuando X es peroxicarboxi, entonces los peroxiácidos son el
15 ácido triperoxitrimelítico y el ácido triperoxihemimelítico.
Cuando m en la fórmula general (1) es 3, los peroxiácidos ade-
cuados son los derivados peroxiácidos de los ácidos piromelíti-
co y prehnítico, incluido el ácido 1,3- o 1,4-diperoxipirome-
lítico, el ácido 1,2,4,5-tetraperoxipiromelítico, el ácido
20 1,3- y 1,4-diperoximelofánico y el ácido 1,2,3,4-tetraperoxi-
melofánico. Estos peroxiácidos pueden estar sustituidos en
el anillo con un grupo nitro, cloro o alquilo inferior, v.g.
metilo. En general, los peroxiácidos que contienen por los
menos dos grupos peroxi suelen ser agentes blanqueadores más
25 activos que los ácidos monoperoxiftálticos, a excepción de
cuando un grupo carboxi se encuentra en posición orto con res-
pecto a cada grupo peroxicarboxi. Por lo tanto, estos peroxi-
ácidos son especialmente adecuados para blanquear tejidos
blancos, tales como algodón o lino blanco.

30 Los peroxiácidos se forman en solución por un procedi-
miento de hidrólisis o perhidrólisis del peróxido de diácilo,

1 manteniendo sus posiciones relativas alrededor del núcleo de
benceno el sustituyente carboxi y otros sustituyentes pero-
xicarboxi en R y R¹ cuando son generados los aniones peroxi-
ácidos.

5 Adecuadamente el radical R¹ puede ser un radical acilo
aromático sustituido con grupos solubilizantes tales como
grupos ácido carboxílico, v.g. el radical ftaloílo antes des-
crito, o radicales acilo alifáticos solubles como radicales
succinilo o glutarilo. Adecuadamente el peróxido puede ser
10 simétrico, como por ejemplo el peróxido de diftaloílo o asi-
métrico como por ejemplo el peróxido de ftaloil-glutarilo.
Otros peróxidos adecuados son el peróxido de 2,2',5,5'-tetra-
carboxi-4,4'-diperoxycarboxidibenzoílo, peróxido de 2,2',4,4'-
tetracarboxi-5,5'-diperoxycarboxidibenzoílo, peróxido de
15 2,2',4,4'-tetraperoxycarboxidibenzoílo y peróxido de 2,3,4-
triperoxycarboxi-2'-carboxidibenzoílo.

Se observará que cuando los peróxidos de diacilo son
asimétricos, ambos peróxidos simétricos, ROOR y R¹OOR¹, deri-
vados de aquéllos son solubles en soluciones acuosas débil-
mente alcalinas, como se ha descrito antes.

20 Se observará además que algunos de los peróxidos de
diacilo aquí descritos contienen por lo menos un radical con
grupos carboxílicos o peroxycarboxílicos en posiciones meta
o para entre sí. Por consiguiente, por lo menos hasta cierto
25 punto, a no ser que se adopten precauciones específicas, la
producción de los peróxidos de diacilo puede dar lugar a la
formación de peróxidos de acilo poliméricos, es decir, com-
puestos que contienen por lo menos dos ligandos peróxido de
acilo, especialmente si el radical contiene intencionalmente
30 más de un grupo peróxido. Como estos peróxidos de acilo poli-

1 méricos también forman los peroxiácidos requeridos en solu-
ción acuosa, están incluidos dentro de esta invención. Estos
peróxidos de diacilo son capaces de hidrolizarse rápidamente
5 en solución débilmente alcalina, es decir, dentro de los lí-
mites generales de pH de 7 a 11 que son comúnmente empleados
en la actualidad. Preferiblemente, las composiciones de blan-
queo y lavado que contienen los peróxidos de diacilo son for-
muladas para dar un pH de la solución de 8,5 a 9,5 aproxima-
damente.

10 No es esencial que el peróxido de diacilo proporcione
todo el oxígeno activo de la composición blanqueadora o deter-
gente. Las composiciones sólidas pueden contener persales,
es decir verdaderos compuestos peroxo, v.g. monohidrato o te-
trahidrato de perborato sódico o productos de adición de peró-
15 xido de hidrógeno, v.g. el llamado percarbonato sódico, que
en solución generan aniones perhidroxilo. Se cree que los
aniones perhidroxilo interaccionan con los ligandos de peró-
xido de acilo para generar aniones peroxiácido. Es convenien-
te que la persal esté presente en una proporción compren-
20 dida entre 5:1 a 1:5 moléculas de persal por ligando de per-
óxido de acilo, de preferencia aproximadamente 1:1 y conve-
nientemente no menos de 1:5. Se observará que un peróxido de
diacilo contiene solamente un ligando peróxido de acilo mien-
tras que los peróxidos de acilo poliméricos contienen una mul-
25 tiplicidad de estos ligandos peróxido de acilo. Así, los peró-
xidos de acilo aquí descritos pueden actuar como agentes blan-
queadores por su propio derecho o, si se desea, pueden ser
empleados como una combinación de blanqueador/activador blan-
queador.

30 Un inconveniente de algunos peróxidos de diacilo es su

1 tendencia a detonar o explosionar cuando se someten a choques
o abrasión, es decir, adolecen de sensibilidad a los impactos
y a la fricción. También pueden ser inestables cuando se expo-
nen a temperaturas elevadas. Por consiguiente, los peróxidos
5 de diacilo son difíciles de utilizar como agentes blanqueado-
res domésticos o para la incorporación a las composiciones
detergentes de gran potencia, debido a que el transporte y la
transformación inevitablemente hacen que el agente blanqueador
sea sometido a choques o abrasión. Hemos encontrado que el
10 problema de la sensibilidad al impacto y a la fricción puede
ser reducido poniendo íntimamente en contacto el peróxido de
diacilo con una cantidad desensibilizante de un diluyente
desensibilizante sólido.

15 Por el término "diluyente desensibilizante" se entien-
de un compuesto orgánico o inorgánico, o una mezcla de ellos
que, en íntimo contacto con el peróxido de diacilo, reduce
la sensibilidad de este último al impacto y a la fricción.

20 Por el término "cantidad desensibilizante" se entiende
una cantidad que hace que la composición de peróxido de diaci-
lo no sea peligrosa, es decir, deje de ser sensible al impac-
to o a la fricción. En un ensayo normalizado de caída de peso,
se colocan sobre un yunque del aparato 30 mg de material que
ha sido tamizado hasta un tamaño más fino que 710 micras. El
25 yunque se centra y la muestra se golpetea ligeramente con un
impacto de 5 kg.cm. Después se deja caer un peso varias ve-
ces desde una altura dada, cada vez sobre una muestra nueva
y se observa su efecto. Un resultado positivo puede oscilar
desde meramente un producto descolorido, emisión de una nube
de humo y el caso extremo de una explosión. Los ensayos se
30 realizan a una serie de alturas. Se produce una mayor propor-

1 ción de resultados positivos cuando se emplea una fuerza
mayor. La cifra habitualmente registrada es el punto medio
E₅₀, el punto en el cual el 50 % de los resultados a una
5 fuerza dada son positivos. Las composiciones con un punto me-
dio de 200 kg.cm como mínimo se consideran no peligrosas pero
para conseguir un mayor margen de seguridad, las composicio-
nes tienen preferiblemente un punto medio de 300 kg.cm como
mínimo.

10 Preferiblemente el diluyente desensibilizante sólido
es un reforzante detergente o un aditivo de elaboración y
opcionalmente otros componentes de las composiciones detergen-
tes distintos de los agentes tensoactivos. Por incorporación
íntima de estos compuestos, el peróxido de diacilo puede ser
eficazmente desensibilizado pero el coste global de la compo-
15 sición blanqueadora o detergente resultante no aumenta marca-
damente porque habitualmente se incorporan reforzantes deter-
gentes y/o auxiliares de transformación.

20 Por consiguiente, de acuerdo con otro aspecto de esta
invención, se proporciona una composición, adecuada para ser
mezclada con un agente tensoactivo y opcionalmente con otros
componentes detergentes para formar una composición detergente
de gran potencia, cuya composición comprende un peróxido de
diacilo de fórmula general ROOR¹, donde R representa un radi-
25 cal ftaloílo y R¹ representa un radical acilo tales que
ROOR, ROOR¹ y R¹OOR¹ son solubles en condiciones acuosas débi-
lmente alcalinas, en íntimo contacto con una cantidad desensibi-
lizante de un reforzante detergente o un aditivo de elabora-
ción y opcionalmente otros componentes de las composiciones
detergentes además de los agentes tensoactivos.

30 Se sobreentiende que la cantidad desensibilizante míni-

1 ma depende de varios factores tales como la homogeneidad de
la composición formada a partir del peróxido de diacilo y el
5 diluyente y la identidad del peróxido de diacilo y del dilu-
yente. Las cantidades requeridas en cualquier realización
particular pueden ser fácilmente determinadas mediante una
prueba sencilla. En cualquier caso, es preferible pasarse de
la cantidad desensibilizante mínima, ventajosamente empleando
una cantidad suficiente para elevar la primera aparición de
10 detonación por encima del punto medio E_{50} , como mínimo a
200 kg.cm y todavía mejor hasta 300 kg.cm como mínimo. En ge-
neral, la relación ponderal de peróxido de diacilo a diluyen-
te empleado se selecciona dentro del intervalo de 1:0,5 a
1:10 y frecuentemente entre 1:1 y 1:10.

15 Hemos encontrado que ciertas clases de diluyentes son
esencialmente no reactivos frente a los peróxidos de diacilo
aquí descritos, es decir, poniéndolos en contacto con los pe-
róxidos de diacilo no se produce una aceleración marcada en
la velocidad natural de descomposición del peróxido de diaci-
lo. Si se emplean dos o más diluyentes, se prefiere con mucho
20 emplearlos de tal manera que prácticamente solo el diluyente
no reactivo se pone en contacto con el peróxido de diacilo.
Son ejemplos de estos diluyentes no reactivos los hidrocarbu-
ros con punto de fusión superiores a 30°C, los ácidos grasos
alifáticos y aromáticos y sus ésteres, los materiales celuló-
sicos, los materiales proteicos y amiláceos, el ácido bórico,
25 los aluminosilicatos, las arcillas y las sales de metales al-
calinos y alcalino-térreos de ácidos no halogenados con una
primera constante de disociación de 1×10^{-3} como mínimo.

30 Los hidrocarburos adecuados pueden ser ceras microcristalinas alifáticas o aromáticas, por ejemplo las obtenidas

1 de la destilación de petróleos crudos o polímeros como poli-
etileno o polipropileno, preferiblemente con puntos de fusión
del orden de 30 a 60°C. Con objeto de mejorar la dispersión
durante el uso, los hidrocarburos pueden contener un disper-
5 sante, v.g. de 1 a 10 % sobre el peso del hidrocarburo de un
agente tensoactivo sulfonatado en el que ha sido neutralizado
cualquier ácido libre.

Aunque puede utilizarse adecuadamente cualquier ácido
graso alifático, con fines prácticos el ácido contiene normal-
10 mente de 10 a 26 átomos de carbono, estando incluidos los áci-
dos esteárico, mirístico y palmítico. Preferiblemente el áci-
do alifático tiene un punto de fusión de alrededor de 40°C,
v.g. ácido láurico, de manera que pueda ser convenientemente
fundido y utilizado para recubrir o ligar entre sí las par-
15 tículas del peróxido de diacilo. Las mezclas comerciales de
ácidos grasos como los ácidos grasos del coco que contienen
una gran proporción de ácido láurico pueden ser empleadas
convenientemente. Adecuadamente el ácido aromático puede ser
dibásico, como los ácidos ftálico, isoftálico o tereftálico.
20 Otros ácidos aromáticos adecuados son el ácido benzoico, áci-
do toluico y ácido melítico. Los ésteres son preferiblemente
ésteres alifáticos de cadena corta, v.g. n-butílico, isobutí-
lico, terc-butílico, hexílico o pentílico o ésteres aromáticos,
v.g. benzofílico o fenílico.

25 Dentro del término materiales celulósicos están incluí-
dos la propia celulosa y sus derivados como carboximetilcelu-
losa y metil- o hidroximetil-celulosa.

Dentro de los términos materiales proteicos y amiláceos
están la dextrina, la gelatina y el propio almidón.

30 Cuando el peróxido de diacilo se pone en contacto con

1 el diluyente orgánico de la solución, v.g. en metanol, la
composición es preferiblemente secada, adecuadamente por pa-
so de aire para separar las trazas de disolvente.

5 Las sales de ácido con un pK_a inferior a 3 son los ni-
tratos, polifosfatos, pirofosfatos y sulfatos. Las sales ade-
cuadas son el sulfato de potasio, litio, sodio y magnesio y
el nitrato, pirofosfato y tripolifosfato de sodio y magnesio.
Las sales diluyentes preferidas son el sulfato de sodio y
magnesio y el tripolifosfato sódico. Los bisulfatos, aunque
10 pueden ser utilizados, se prefieren menos. El uso de una gran
proporción de un hidrato inferior de sulfato magnésico pue-
de ser interesante porque es capaz de separar agua libre de
la composición blanqueadora. También pueden emplearse los
aluminosilicatos y las arcillas, preferiblemente los que pue-
15 den absorber y retener fácilmente el agua. Se observará que
el tripolifosfato sódico es un ejemplo de un reforzante de-
tergente y el sulfato sódico es un ejemplo de un aditivo de
elaboración.

20 Existen otros diluyentes que aunque son adecuados pa-
ra reducir la sensibilidad al impacto reaccionan por lo menos
hasta cierto punto con los peróxidos de diácilo. El efecto
es aparentemente menos notable en el caso de los diluyentes
con puntos de fusión del orden de 40°C o preferiblemente
mayor. Entre estos diluyentes se encuentran las alcanolamidas
25 de ácidos grasos alifáticos, los éteres poliglicólicos de
alcoholes grasos, los éteres poliglicólicos alcarílicos, los
polímeros de óxido de etileno/óxido de propileno, los ésteres
de polietilenglicol y ácidos grasos y sus amidas y los éste-
res y amidas de glicerol y sorbitol. Estos compuestos suelen
30 contener una gran proporción de grupos hidroxilo, éter o éster.

1 Preferiblemente se separan del peróxido de diacilo mediante
una capa de diluyente no reactivo. En los ésteres de ácidos
grasos y polietilenglicol, alcanolamidas de ácidos grasos y
ésteres y amidas de glicerol es adecuado que el radical que
5 comprende el ácido graso o la amida del mismo contenga prefe-
riblemente entre 2 y 26 átomos de carbono y pueden ser conve-
nientemente radicales de ácidos láurico, mirístico, palmítico
o esteárico o mezclas obtenidas comercialmente de fuentes na-
turales, como los ácidos grasos del sebo y los ácidos grasos
10 del coco. Es conveniente que el radical polietilenglicol ten-
ga un peso molecular de 250 a 2000, preferiblemente de 300 a
1200. Es conveniente que el radical alcanolamida sea de un
radical alcohol alifático de cadena corta.

15 Entre otros compuestos inorganicos. que pueden ser con-
siderados se encuentran el sulfato de aluminio, los silicatos
de metales alcalinos y alcalino-térreos, especialmente el si-
licato sódico y magnésico, los sesquicarbonatos y sulfatocar-
bonatos mixtos en una relación molar de sulfato a carbonato
de 1:0,3 a 1:3, preferiblemente separados del peróxido de
20 diacilo por una capa de un diluyente no reactivo.

Las composiciones de peróxido de diacilo y diluyente
pueden ser preparadas por vias convencionales para el revesti-
miento o ligado de partículas de peróxidos de diacilo con el
diluyente. Así, por ejemplo, las partículas pueden ser revesti-
25 das utilizando un lecho fluidificado, una bandeja rotatoria o
un esferonizador, empleando, cuando sea apropiado, el diluyen-
te fundido o una solución de diluyente en agua o en un disol-
vente orgánico compatible.

30 En algunas realizaciones también puede conseguirse con-
venientemente la asociación íntima entre el diluyente y el pe-

1 róxido de diacilo por coprecipitación. Puede obtenerse una
reducción de la sensibilidad al impacto simplemente mezclando
el diluyente en partículas con un peróxido de diacilo en par-
tículas, pero en general, debido a dificultades en la obten-
5 ción y mantenimiento de una distribución adecuada y apropia-
damente uniforme, se requiere más bien más diluyente cuando
simplemente se mezcla que cuando el diluyente se liga al pe-
róxido de diacilo, por ejemplo utilizando técnicas de esfero-
nización o granulación.

10 Se sobreentiende que los peróxidos de diacilo pueden
ser desensibilizados mediante varios diluyentes, ya sean mez-
clados entre sí o aplicados independientemente cuando sea
apropiado. Así, por ejemplo, un peróxido de diacilo en par-
tículas puede ser esferonizado en una primera etapa con un
15 ácido graso alifático tal como ácido láurico y después recu-
bierto en una segunda etapa con uno de los diluyentes inorgá-
nicos como sulfato sódico o magnésico o con uno de los dilu-
yentes orgánicos tal como una nueva cantidad de ácido láuri-
co o uno de los otros diluyentes como la dextrina. Se insiste
20 en que esta invención abarca las realizaciones en las que la
cantidad total de diluyente está distribuída como una primera
cantidad para ligar entre sí las partículas de peróxido de
diacilo y formar gránulos y una segunda cantidad (que puede
ser el mismo diluyente u otro) que recubre la superficie de
25 los gránulos.

Preferiblemente nunca se permite que los peróxidos de
diacilo se sequen por completo antes de ser desensibilizados,
de manera que siempre pueden ser manipulados con relativa se-
guridad. Así, cuando sea conveniente, durante la formación o
30 precipitación del peróxido de diacilo puede haber presente un

1 diluyente esencialmente insoluble en agua y el diluyente soluble en agua puede ser agregado a la torta húmeda del filtro, preferiblemente después de lavar dicha torta.

5 En general, la preparación de los peróxidos también suele producir una pequeña proporción de peroxiácidos. Estos suelen ser más sensibles a la temperatura porque tienen pesos moleculares menores que los correspondientes peróxidos de diacilo. Preferiblemente, el contenido de estos peroxiácidos es reducido, ya sea, por ejemplo, controlando el proceso de
10 manufactura para reducir al mínimo su producción o mediante posterior lavado con agua o un disolvente orgánico.

15 Durante el almacenamiento en presencia de compuestos alcalinos, como los materiales alcalinos y los agentes tensoactivos presentes en las composiciones detergentes normales, hay tendencia a que el peróxido de diacilo pierda oxígeno activo. Hemos encontrado que recubriendo el peróxido de diacilo con alguno de los diluyentes antes descritos, esta tendencia puede ser reducida, en especial cuando se emplean hidrocarburos sólidos, ácidos grasos alifáticos, alcoholes grasos alifáticos, alcoholes etoxilados, alcohol polivinílico, poli-
20 (metacrilato de metilo), dextrina, almidón, gelatina, metacrilato de carboximetilo y sulfato sódico. Normalmente la cantidad de recubrimiento está seleccionada entre 3 % y 35 % sobre el peso del producto recubierto. Recubriendo el peróxido
25 de diacilo, y si se desea la persal, puede reducirse al mínimo la interacción destructiva de los compuestos que contienen oxígeno activo con otros componentes de las composiciones detergentes blanqueadoras tales como enzimas, abrillantadores ópticos, agentes colorantes o perfumes, durante el almacenamiento.
30 miento.

1

Un método conveniente de proporcionar una composición desensibilizada, adecuada para su incorporación a una composición detergente y esencialmente aislada de los agentes tensoactivos alcalinos, es configurar una mezcla de peróxido de diacilo en partículas con un diluyente inorgánico en partículas, tal como sulfato o tripolifosfato sódico o sulfato magnésico, en forma de tabletas o extruidos. Estas tabletas o extruidos, por sí mismas, reducen eficazmente la superficie del peróxido de diacilo presentada a los agentes tensoactivos alcalinos y de esta manera alivia el problema de la pérdida de oxígeno activo durante el almacenamiento. El problema puede ser aliviado todavía más formando una capa externa alrededor de las tabletas o extruidos, constituida por lo menos por uno de los compuestos de recubrimiento antes descritos, generalmente en una proporción de hasta el 20 % en peso. Alternativamente, cualquier compuesto orgánico adecuado puede configurarse en forma de papelillo flexible, dentro del cual puede colocarse una mezcla de eluyente/peróxido de diacilo. Ventajosamente la tableta, el extruido o el papelillo pueden contener una persal tal como perborato sódico o percarbonato sódico, en una relación molar de peróxido de diacilo a persal de 5:1 a 1:5, convenientemente de 2:1 a 1:2 y con frecuencia aproximadamente de 1:1.

5

10

15

20

25

La proporción de los compuestos que contienen oxígeno activo en la composición detergente se selecciona preferiblemente de manera que el contenido total de oxígeno activo esté comprendido entre 0,1 % y 4 % en peso.

30

El peróxido de diacilo está presente convenientemente en forma sólida cuando se incorpora a las composiciones detergentes o blanqueadoras. Así, si el peróxido de diacilo es na-

1 turalmente líquido a la temperatura de almacenamiento de estas composiciones, puede transformarse en forma sólida por encapsulación o por absorción en un substrato sólido.

5 En términos generales, las composiciones blanqueadoras o detergentes de acuerdo con esta invención pueden contener componentes distintos del peróxido de diacilo y el compuesto inorgánico. Normalmente los componentes se seleccionan entre los reforzantes detergentes, sales diluyentes, agentes tensoactivos y pequeñas proporciones de colorantes, perfumes, estabilizantes de blanqueo, abrillantadores ópticos, agentes contra la redeposición de la suciedad, enzimas, agentes desempolvantes, inhibidores del orín y abrasivos.

10 Las sales reforzantes adecuadas pueden ser orgánicas, por ejemplo aminopolicarboxilatos, polifosfatos orgánicos, citrato sódico o gluconato sódico, o inorgánicas, por ejemplo carbonatos, silicatos, fosfatos, polifosfatos o aluminosilicatos de metales alcalinos. Típicamente los reforzantes se encuentran en proporciones de 1 a 90 % en peso. Estos compuestos alteran el pH de las soluciones de detergente/blanqueador. Preferiblemente se utiliza sal reforzante suficiente para ajustar el pH de la solución entre 7 y 11 y todavía mejor entre 8 y 11.

20 Un auxiliar de elaboración típico es el sulfato sódico que se incorpora convenientemente a las composiciones detergentes/blanqueadoras en una proporción del 1 al 40 % en peso.

25 Cuando se ha utilizado algo de sal reforzante o de auxiliar de elaboración para desensibilizar el peróxido de diacilo, la cantidad así utilizada se incluye en la cantidad total de sal reforzante o de auxiliar de elaboración presente en la composición.

30

1 Los agentes tensoactivos pueden ser convencionalmente
los agentes tensoactivos aniónicos, no iónicos, anfóteros
o zwitteriónicos solubles en agua. Con frecuencia los agen-
5 tes tensoactivos adecuados están seleccionados entre ácidos
grasos y sus sales de metales alcalinos, alquilsulfonatos,
arilsulfonatos alquilados, especialmente alquilbencenosulfo-
natos lineales, olefinas alifáticas sulfatadas, productos de
condensación sulfatados de amidas alifáticas y compuestos de
10 amonio cuaternario. Los agentes tensoactivos normalmente se
encuentran en la composición detergente en cantidades que
oscilan entre 1 % y 90 % en peso, con frecuencia en una rela-
ción ponderal con respecto a las sales reforzantes comprendida
entre 2:1 y 1:10. Se cree que en medios alcalinos acuosos se
forman peroxiácidos orgánicos a partir del peróxido de diacilo.
15 Por consiguiente, la composición blanqueadora puede contener
cualquier compuesto o compuestos que mejoren la actividad
blanqueadora o lavadora de los peroxiácidos orgánicos, tales
como cetonas y aldehídos como se describe en la patente esta-
dounidense 3.822.114 o ciertas sales de amonio cuaternario
20 como se describe en la patente británica 1.378.671, ambas
patentes de Proctor & Gamble.

Los procesos de blanqueo de acuerdo con esta invención
pueden llevarse a cabo a una temperatura comprendida entre
unos 25°C y el punto de ebullición de la solución de lavado
25 y las composiciones de esta invención son adecuadas para un
proceso en el que el lavado o blanqueo se realiza a una tem-
peratura comprendida entre 25 y 60°C aproximadamente. Alter-
nativamente, los procesos de lavado y blanqueo pueden efectuar-
se calentando una solución fría de lavado.

30 En general, es conveniente que las soluciones de lava-

1 do o blanqueo utilizadas en usos domésticos contengan por lo
menos 1 parte por millón de oxígeno disponible, preferiblemen
te por lo menos 5 partes por millón. Las soluciones para el
lavado doméstico preparadas por disolución de composiciones
5 detergentes, en general, no proporcionan más de alrededor de
200 ppm de oxígeno disponible, frecuentemente no más de 100
ppm y en muchos casos del orden de 25 a 100 ppm. Especialmen
te cuando el peroxiácido generado contiene una multiplicidad
de grupos peroxiácido, puede conseguirse una eliminación im
10 portante de las manchas de los tejidos empleando soluciones
que contienen de 5 a 50 ppm de oxígeno disponible.

En general, la velocidad de eliminación de las manchas
es aumentada empleando una temperatura más alta o mayores
concentraciones de oxígeno disponible. Debido a la gran velo
15 cidad a la cual los peróxidos de diacilo se disuelven en las
soluciones detergentes acuosas, el periodo de contacto entre
la solución y el tejido puede ser convenientemente de 5 minu
tos solamente. Con periodos de contacto mayores, por ejemplo
de hasta una hora, suele conseguirse una mejor eliminación
20 de la suciedad.

Aunque los peróxidos inorgánicos como el perborato só
dico, por sí solos o activados con activadores nitrogenados,
interfieren considerablemente con la eliminación, por ejemplo,
de la sangre por los enzimas en condiciones de remojado en
25 frío, especialmente en periodos de remojo relativamente cor
tos de hasta alrededor de 4 horas, hemos encontrado que por
lo menos algunos de los peróxidos de diacilo aquí descritos,
en especial los peróxidos de diacilo que contienen un grupo
peroxi como el peróxido de 2,2'-dicarboxidibenzoílo, interfie
30 ren en mucho menor grado.

1 Muchas composiciones detergentes se formulan para eli-
minar algunas manchas de los tejidos tratados y para evitar
la redeposición de estas manchas o la transferencia de co-
lorantes al tejido. Por consiguiente, es extraordinariamente
5 conveniente que el agente blanqueador sea capaz de blanquear
las manchas en solución y en este aspecto los peróxidos de
diacilo aquí descritos son especialmente útiles debido a su
solubilidad relativamente alta en las soluciones alcalinas
acuosas, permitiendo con ello que se formen en solución espe-
10 cies peroxiácidas a gran velocidad.

Los peróxidos de diacilo pueden ser preparados por
reacción de un precursor o precursores apropiados con un per-
óxido inorgánico tal como peróxido de hidrógeno o peróxido
sódico. Aunque algunas veces pueden emplearse como precursor-
15 es algunas otras clases de compuestos como los ácidos, nor-
malmente es más conveniente emplear el cloruro de acilo o el
anhídrido apropiado. Así, pueden formarse los peróxidos de
diacilo simétricos por reacción de 2 moles del precursor con
1 mol de peróxido inorgánico, v.g. la reacción entre 2 moles
20 del semicloruro de acilo del ácido isoftálico y peróxido só-
dico forma peróxido de 3,3'-dicarboxidibenzoílo. Se observa-
rá que cuando el cloruro de acilo precursor se forma por hi-
drólisis parcial de un dicloruro o policloruro de acilo, como
en el caso de la formación del semicloruro de acilo del ácido
25 isoftálico, a no ser que se emplee una costosa y adicional
operación de separación, el producto resultante será una mez-
cla que contendrá producto totalmente hidrolizado, parcialmen-
te hidrolizado y no hidrolizado. Los peróxidos de diacilo
asimétricos pueden ser preparados convenientemente haciendo
30 reaccionar primero un mol de un precursor de uno de los radi-

1 cales con un mol de peróxido inorgánico para formar un pero-
xiácido y después haciendo reaccionar el peroxiácido con un
mol de un precursor del otro radical, v.g. se hace reaccionar
un mol de anhídrido ftálico con un mol de peróxido de hidró-
5 geno para formar el ácido monoperoxiftálico que después se
hace reaccionar con un mol de anhídrido acético para formar
el peróxido de ftaloílo y acetilo. Como se ha descrito ante-
riormente, cuando el peróxido de diacilo contiene una multi-
10 plicidad de grupos peróxidos, pueden formarse productos po-
liméricos. Así, por ejemplo, la reacción de anhídrido pirome-
lítico con peróxido de hidrógeno acuoso produce una mezcla
que contiene isómeros de peróxido de diperoxicarboxidicarboxi-
dibenzoílo y derivados poliméricos. La reacción entre el pre-
cursor y el peróxido inorgánico se lleva a cabo habitualmen-
15 te en condiciones alcalinas. Cuando solamente hay que intro-
ducir un grupo peroxídico, v.g. para formar peróxido de dif-
taloílo, la reacción puede ser efectuada convenientemente en
condiciones acuosas.

20 Con frecuencia es deseable emplear temperaturas de
reacción en la región de las temperaturas ambiente o más ba-
jas, tales como 0 a 15°C. Evidentemente los tiempos de reac-
ción varían al variar las condiciones, pero en general son su-
ficientes de 10 a 100 minutos. Los peróxidos de diacilo pue-
den ser precipitados en general de las soluciones por acidu-
25 lación. Se encuentran descritos procedimientos especialmente
preferidos para la producción de peróxidos de diftaloílo en
las solicitudes de patentes británicas 20030/75 y 47388/75.

30 Habiendo descrito ahora la invención en términos ge-
nerales, se describirán con más detalle algunas realizaciones
específicas a título de ejemplo y se compararán con composi-

1 ciones no comprendidas por la invención, utilizándose el término "PDF" para el peróxido de diftalóilo.

EJEMPLO 1

5 En este ejemplo se comparó la velocidad de hidrólisis del PDF con la velocidad de hidrólisis de unos peróxidos similares. El experimento se realizó disolviendo el peróxido de diacilo en agua desionizada para formar una solución con un contenido en oxígeno disponible de 50 ppm. La solución se mantuvo al pH indicado mediante la adición de solución de hidróxido sódico 0,1N y a una temperatura de 40±0,5°C. Se retiró la solución o partes alícuotas de la misma, se enfrió vertiendo sobre ácido sulfúrico enfriado con hielo y se analizó el peroxiácido después de transcurrido el intervalo de tiempo establecido. Los resultados se encuentran en las Ta-
10 blas I y II dadas a continuación, donde las cifras dadas representan el porcentaje de conversión en moles del peróxido de diacilo en peroxiácido. Los experimentos con peróxido de dibenzoílo, peróxido de bi-p-nitrobenzoílo, peróxido de bi-p-metoxibenzoílo y peróxido de benzoílo y glutarilo se incluyen
15 solamente a título de comparación.
20

TABLA I

	Peroxiaácido presente al cabo de				
	3,5	10	30	60	110
<u>Peróxido de diacilo</u>	minutos				
25 peróxido de dibenzoílo	0,2	0,5	2,4	5,4	10,3
peróxido de bi-p-nitrobenzoílo 0,5	1,3	2,8	5,2	9,9	
peróxido de bi-p-metoxibenzoílo 0,8	1,2	1,9	2,4	2,8	
PDF	86	94	87	75	60

30

1

TABLA II

<u>Peróxido de diacilo</u>	<u>Tiempo, minutos</u>	<u>Peróxido presente a un pH de</u>				
		<u>10</u>	<u>9</u>	<u>8</u>	<u>6</u>	<u>2,5</u>
peróxido de benzoílo y glutarilo	5	-	59	-	-	-
" " "	20	96	63	46	-	-
PDF	10	96	90	95	91	61

10

En la Tabla I puede verse que el PDF se hidroliza a una velocidad considerablemente mayor que cualquiera de los otros peróxidos de diacilo simétricos. Estos peróxidos simétricos se forman cuando los peróxidos asimétricos como el peróxido de benzoílo y glutarilo, el peróxido de benzoílo y succinilo y los correspondientes peróxidos con sustituyentes para-nitro o para-metoxi se disuelven en soluciones acuosas de lavado. Así, es posible utilizar con mayor eficacia el contenido en oxígeno activo del peróxido de diacilo.

15

20

En la Tabla II puede verse que el peróxido de benzoílo y glutarilo es extraordinariamente sensible a las variaciones de pH de manera que, a valores del pH de 9 y menos, por lo menos una alta proporción del radical benzoílo forma un peróxido insoluble. Comparativamente, el PDF es prácticamente insensible a las variaciones de pH dentro del intervalo habitual de 8 a 10.

EJEMPLO 2

25

30

Este ejemplo pone de manifiesto el efecto sobre la hidrólisis de los peróxidos de diacilo en presencia de un grupo perhidroxilo. El experimento se realizó como el del Ejemplo 1 para el peróxido de diacilo, con la diferencia de que se proporcionaron 50 ppm más de oxígeno activo mediante la adición de peróxido de hidrógeno. Los resultados se encuentran

1 en la siguiente Tabla III, donde las cifras indicadas son el
 porcentaje en moles de peroxiácido basado sobre el peróxido
 de diacilo presente inicialmente en solución, al cabo de los
 5 tiempos indicados en la Tabla III. Los experimentos empleando
 peróxido de dibenzoílo, peróxido de bi-p-nitrobenzoílo y per-
 óxido de bi-p-metoxibenzoílo se dan solamente a título compa-
 rativo.

TABLA III

Peroxiácido presente al cabo de

10

	2,5	5	10	30	60	120
<u>Peróxido de diacilo</u>	<u>minutos</u>					
Peróxido de dibenzoílo	1,9	2,2	2,8	4,8	9,1	24,4
Peróxido de bi-p-nitrobenzoílo	0,3	0,5	1,2	28,6	48,0	76,4
Peróxido de bi-p-metoxibenzoílo	0,9	1,0	1,6	2,2	2,6	3,6
PDF	182	198	198	198	185	171

15

En la Tabla III puede verse que el PDF produce peroxi-
 ácido en solución a una velocidad considerablemente mayor que
 cualquiera de los otros peróxidos de diacilo y también forma
 casi 2 moles de peroxiácido por mol de peróxido de diftalóilo,
 20 indicando que se ha producido una rápida reacción con el peró-
 xido de hidrógeno. Esto demuestra que puede producirse in situ
 una proporción significativa del agente blanqueante activo a
 bajas temperaturas a partir de peróxido de hidrógeno relativa-
 25 mente inactivo. Se obtienen resultados similares empleando un
 compuesto peroxo sólido tal como tetrahidrato de perborato só-
 dico en lugar de peróxido de hidrógeno.

EJEMPLO 3

30

En este ejemplo se lavan unas muestras de tela de algo-
 dón o de algodón/poliéster (la última vendida por Rhône Poulenc
 bajo el nombre de TERGAL) con una composición detergente que

1 contiene PDF o mezclas en una relación molar de 1:1 de PDF
y tetrahidrato de perborato sódico (PB₃) o percarbonato sódico (PCS). Los experimentos se realizaron en una lavadora a
5 escala de laboratorio, vendida bajo el nombre de Tergotometer
y manufacturada por U.S. Testing Corporation, que simula la
acción de una lavadora doméstica del tipo de agitador vertical. En cada experimento, los tejidos manchados se lavaron
con 1 litro de solución conteniendo 4 g de una composición
detergente de base, constituida por 15 % de sal sódica de un
10 alquilbencenosulfonato lineal, 37 % de tripolifosfato sódico,
6 % de silicato sódico, 3 % de monoetanolamida de coco, 1,5 %
de carboximetilcelulosa sódica, 6 % de agua y el resto de
sulfato sódico, en peso, y un compuesto o compuestos conte-
niendo oxígeno activo en cantidad suficiente para que el con-
15 tenido en oxígeno disponible de la solución sea el indicado
en la Tabla IV. En cada experimento la solución se calentó
a la temperatura indicada de 40, 50 o 60°C, se agregó el com-
puesto o compuestos conteniendo oxígeno activo y se llevó el
pH al valor indicado, si era necesario por adición de carbona-
20 to sódico anhidro. Se introdujeron en la solución dos muestras
de tejido manchado con manchas y con un peso de 5 g cada una
y se mantuvo constante la temperatura. Al cabo de 10 minutos
se sacó una muestra, se enjuagó con agua fría y se secó y al
cabo de otros 20 minutos se sacó también la segunda muestra,
25 se enjuagó y se secó. Se determinó el grado de eliminación de
las manchas midiendo la reflectancia de las muestras antes y
después del lavado, utilizando un fotómetro de reflectancia
ELREPHO de Zeiss y una lámpara de Xenon como fuente luminosa,
equipada con un filtro y-tristimulus. En cada muestra se rea-
30 lizaron cuatro medidas con un fondo de tres espesores de mate-

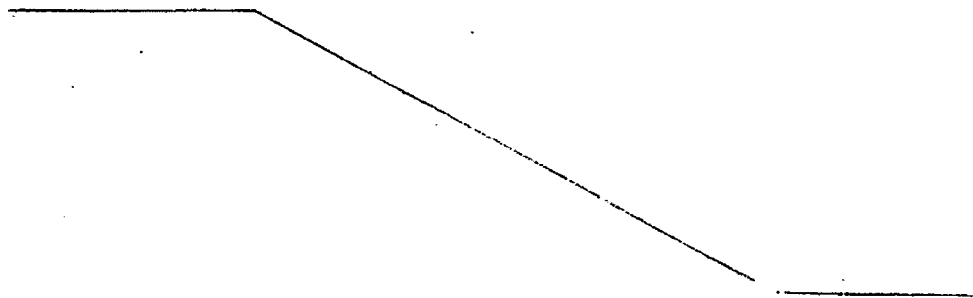
1 rial. Se promediaron las medidas de reflectancia y se obtuvo
el porcentaje de eliminación de las manchas mediante la si-
guiente fórmula:

5 Porcentaje de eliminación = $100 \times (R_f - R_i) / (R_u - R_i)$
de las manchas

donde R_u es la reflectancia del tejido no manchado, R_i es la
reflectancia del tejido después de manchado, R_f es la reflec-
tancia del tejido manchado después de blanqueado. Se obtuvie-
ron unas muestras de algodón manchadas con vino tinto de la
10 E.M.P.A., St. Gallen, Suiza. Se obtuvieron muestras de otros
tejidos manchados foulardeando el tejido apropiado en el se-
no de una solución manchadiza adecuada, secando parcialmente
el tejido con una secadora de infrarrojo y repitiendo el ci-
clo de foulardeado y secado dos veces más.

15 En la Tabla IV la mancha era de vino tinto sobre algo-
dón. En la Tabla V se efectuó la eliminación de la mancha a
un pH de 9 y una concentración total de blanqueador de 35 ppm
de oxígeno disponible en un lavado de 30 minutos. En la Tabla
VI la mancha también era de vino tinto sobre algodón y la
20 eliminación de la suciedad se efectuó a un pH de 9 empleando
PBS/PDF a una concentración total de blanqueador de 50 ppm
de oxígeno disponible. Las mezclas de PDF y PBS o PCS emplea-
das presentaban una relación molar de 1:1. Los resultados y
otras condiciones del proceso para cada experimento se encuen-
25 tran en las Tablas IV, V y VI dadas a continuación.

30



1

TABLA IV

<u>Sistema blanqueador</u>	<u>Temp. °C</u>	<u>Duración (minutos)</u>	<u>pH</u>	<u>% de eliminación de las manchas a una concentración de blanqueador (ppm)</u>		
				<u>20</u>	<u>35</u>	<u>50</u>
PDF	40	10	9	51	55	63
PDF	40	30	10	47	63	69
PDF y PCS	40	10	10	26	35	37
PDF y PCS	40	30	9	60	66	69

5

TABLA V

<u>Tejido</u>	<u>Mancha</u>	<u>Temp. °C</u>	<u>% de eliminación de manchas con</u>	
			<u>Blanco</u>	<u>PDF/PBS</u>
algodón	vino tinto	30	28	67
"	"	40	38	74
"	"	60	31	79
algodón/ poliéster	"	30	23	45
"	"	40	36	60
"	"	60	32	60
algodón	té	40	45	50
"	"	60	52	61
algodón/ poliéster	"	30	7	32
"	"	40	9	35
"	"	60	2	20
algodón	café	30	51	63
"	"	40	58	71
"	"	60	65	72
algodón/ poliéster	"	30	69	79
"	"	40	70	86
"	"	60	71	89
algodón	cacao	40	16	35
"	"	60	25	34

10

15

20

25

30

1

TABLA VI

% de eliminación de las manchas después de

5

<u>Temperatura °C</u>	<u>10 minutos</u>	<u>30 minutos</u>
40	61,5	79,5
50	65,8	81,3
60	74,8	88,0

10

De las Tablas IV, V y VI se deduce que el PDF es capaz de eliminar una proporción significativa de la mancha a una concentración en la solución blanqueadora de solamente 20 ppm a temperaturas tan bajas como 30°C y que pueden obtenerse resultados comparables empleando una mezcla de PDF con tetrahidrato de perborato sódico.

EJEMPLO 4

15

La eficacia de los peroxiácidos que contienen más de un sustituyente peroxiácido en el núcleo bencénico se comparó con un agente blanqueador inorgánico convencional, lavando tejidos manchados con 1 litro de la solución detergente descrita en el Ejemplo 4 pero agregando compuestos conteniendo oxígeno activo en cantidad suficiente para dar solamente 10 ppm de oxígeno activo en solución. El lavado se realizó a una temperatura comprendida entre 30 y 60°C y a un pH de 9.

20

Los compuestos conteniendo oxígeno activo estaban constituidos por: a) tetrahidrato de perborato sódico (incluido con fines comparativos), b) las mezclas de peróxidos de diacilo producidas por reacción entre peróxido de hidrógeno y anhídrido piromelítico y c) una mezcla de a) y b) en una relación de aproximadamente un mol de a) por ligando de peróxido de acilo, es decir, a) proporciona alrededor del 30 % del oxígeno activo. Los tejidos son de algodón o de mezclas de algodón y

25

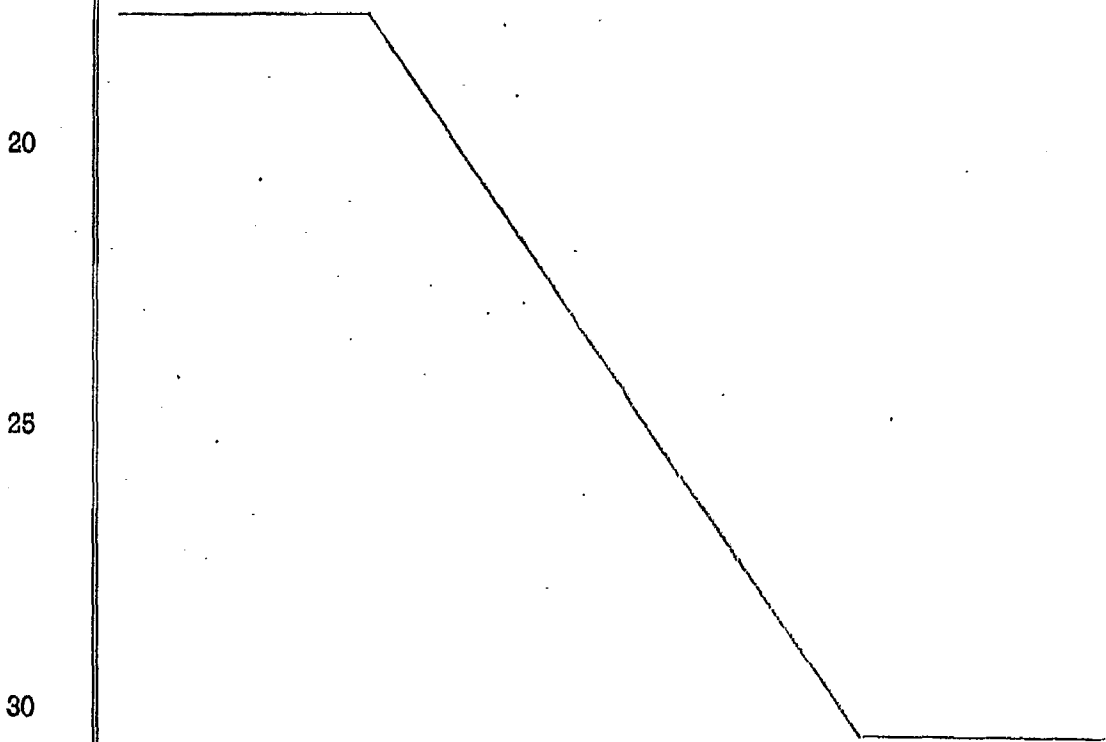
30

1 poliéster y las manchas son manchas domésticas convencio-
nales. Se midió el porcentaje de eliminación de las manchas
y se encontró en general que el orden de eliminación era b),
c) y a) en el intervalo de temperaturas de 30 a 60°C.

5

EJEMPLO 5

En este ejemplo, se pone de manifiesto el efecto de
poner en íntimo contacto PDF con un diluyente. Se mezcla ínti-
mamente el PDF en partículas, con la composición indicada en
Cl en la Tabla VII, con un diluyente en partículas hasta la
10 proporción indicada. Las composiciones también contienen pe-
queñas cantidades de ácido monoperoxiftálico (AMPF). Después
se midió la sensibilidad al impacto de la composición utili-
zando el ensayo normalizado de caída de peso descrito aquí
en la pág. 12, línea 21 a pág. 13, línea 4. En los resul-
15 tados, cuanto mayor sea el valor en kg.cm para la sensibili-
dad al impacto, menos sensible es la composición.



30

1

TABLA VII

	Ejemplo/comparación	Diluyente	Contenido final, % en peso		Sensibilidad, E ₅₀ (kg.cm)
			PDF	AMPF	
5	Cl	-	95	5	< 20
	Ej. 1	ácido ftálico	40	2	> 500
	Ej. 2	ácido láurico	39	5	> 500
	Ej. 3	ácido bórico/ ftalato de di- n-butilo	60	4	> 500
10	Ej. 4	ftalato de di- n-butilo/agen- te tensoactivo no iónico	50	6	> 500
	Ej. 5	sulfato magné- sico	40	1	> 500
	Ej. 6	sulfato sódico	40	5	250
15	Ej. 7	tripolifosfato sódico	45	3	> 500
	Ej. 8	ftalato de mo- nobutilo	50	2	> 500

De la Tabla VII se deduce que pueden obtenerse compo-
siciones no peligrosas a pesar del hecho de que el peróxido
antes de la desensibilización tiene un punto medio de sola-
mente 20 kg.cm. Se observa una desensibilización similar
cuando los otros peróxidos de diacilo, v.g. peróxido de
2,2',5'5'-tetracarboxi-4,4'-diperoxicarboxidibenzoílo o per-
óxido de 2,2',3'3'-tetracarboxi-4,4'-diperoxidibenzoílo, se
ponen en íntimo contacto con los diluyentes en lugar del per-
óxido de diftalóílo.

20

25

EJEMPLO 6

30

En este ejemplo, se introducen 80 g de una mezcla de PDF
(44,8 % en peso) y sulfato magnésico en una bandeja de vidrio
inclinada giratoria y se rocía con agua, configurando la mez-

1 cla granulada en esferas. Las esferas grandes se rompen con
una espátula. Cuando la esferulación es completa, se secan
las esferas calentándolas a 40-50°C con radiación infrarroja,
en corriente de aire; 37 g del producto tiene un tamaño de
5 partícula comprendido entre -1,0 mm + 0,5 mm y un contenido
en PDF del 42,8 % en peso.

EJEMPLO 7

En este ejemplo, se introducen en una bandeja de vidrio
inclinada giratoria 40 g de la fracción comprendida entre
10 -1,0 mm y + 0,5 mm del producto granulado del Ejemplo 6 y se
calienta con radiación infrarroja a 40-50°C. Se hace pasar
aire suavemente sobre la bandeja y el producto granulado se
rocía con 80 cm³ de una solución al 5 % de ácido poliacríli-
co (peso molecular 230.000), durante un periodo de unas 4 ho-
15 ras, manteniendo la temperatura a 40-50°C y manteniendo la
corriente de aire durante media hora más para secar el pro-
ducto. Se obtienen 18,4 g del producto con un tamaño de par-
tícula de -2,0 mm y un contenido en PDF del 40,0 % en peso.

EJEMPLO 8

20 En este ejemplo se calientan 2,0 g de ácido láurico
solamente hasta fusión exacta en un vaso de precipitados de
25 ml, se añade una mezcla de PDF y ácido láurico (4,0 g, con-
tenido en PDF 45,3 % en peso) y se agita en estado fundido.
La temperatura es aproximadamente 50°C.

25 Se añade una gota de un agente tensoactivo no iónico
(producto comercial con el nombre de Tergitol A4THN) a 100 ml
de agua y la mezcla se calienta a 50°C. Sobre el agua se vier-
te la mezcla fundida de PDF y ácido láurico y el conjunto se
agita fuertemente con un agitador de 4 paletas y se enfría
30 rápidamente empleando un baño de hielo. El PDF granulado recu-

1 bierto de ácido láurico se separa por filtración, se lava con
agua y se seca a vacío sobre pentóxido de fósforo, dando 5,1 g
con un contenido en PDF del 35 % en peso.

EJEMPLO 9

5 En este ejemplo se calientan a 60°C 4,0 g de cera para-
fínica (punto de congelación 54,5°C) y se añade una mezcla
de PDF y sulfato magnésico (5,0 g, contenido en PDF 44,8 %
en peso). La mezcla fundida resultante se agita, se vierte so-
bre una lámina de polietileno, se enfría y después se machaca
10 en pequeñas partículas y se tamiza, reteniéndose las partícu-
las de -4,0 mm. Las partículas se colocan en un granulador de
bandeja rotatoria inclinada y se calientan mediante radiación
infrarroja hasta que comienzan a ablandarse. Se agregan al
granulador 0,3 g de aluminosilicato sódico, producto comer-
15 cial con el nombre de Alusil. Se tamiza el producto granulado
y la fracción con un tamaño de partícula comprendido entre
-4,0 mm y +2,0 mm (4,5 g) tiene un contenido en PDF del 26 %
en peso.

EJEMPLO 10

20 En este ejemplo se sigue el método del Ejemplo 9, a
excepción de que la mezcla de partida es PDF/sulfato sódico
con un contenido en PDF del 49 % en peso. El contenido final
en PDF es del 33 % en peso.

EJEMPLO 11

25 En este ejemplo se determinó la estabilidad en almace-
namiento del PDF, mezclando íntimamente una cantidad suficien-
te del producto de cada uno de los Ejemplos 7 a 10 con una
composición detergente de b a s e. para formar una composición
detergente de gran poder de limpieza que, por disolución de
30 4 g/litro produce 35 ppm de oxígeno disponible. La composición

1 detergente de base era una composición convencional y pueden
obtenerse resultados comparativos similares empleando otras
bases conteniendo agentes tensoactivos aniónicos. Después se
5 introducen 50 g de cada composición en una caja de detergente
estratificada de cera, herméticamente cerrada, con unas dimen-
siones de 7 x 11,5 x 2 cm y se almacena en una cámara mante-
nida a 28°C y a una humedad relativa del 70 %. Se toman mues-
tras representativas de las cajas a intervalos, se determina
10 el contenido en oxígeno disponible mediante un método experi-
mental normalizado con yodo/tiosulfato y se compara con el
contenido inicial en oxígeno disponible. Los resultados, expre-
sados en porcentajes, se encuentran en la Tabla VIII. En to-
dos los casos los productos revestidos difieren del correspon-
diente producto no revestido solamente en la presencia del
15 revestimiento.

TABLA VIII

<u>Producto reves- tido obtenido en el Ej. n°</u>	<u>& de PDF residual Producto no revestido</u>	<u>Producto revestido</u>	<u>Periodo de en- sayo (días)</u>
7	79,9	9,5	32
8	93,8	71,4	11
9	85,8	75,1	12
10	75,0	42,0	33

20 En la Tabla VIII puede verse que el producto revestido
presenta una pérdida de oxígeno activo mucho menor que el pro-
ducto no revestido comparable.

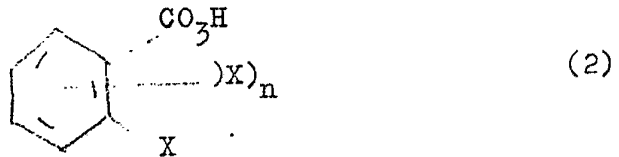
25 En resumen, la Patente de Invención que se solicita de-
berá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

30 1. Un procedimiento para producir una composición blanqueado-
ra desensibilizada que comprende las operaciones de: a) poner
intimamente en contacto un peróxido de diacilo de fórmula gene

1 ral ROOR', donde R representa un radical ftaloílo y R' repre
senta un radical acilo tal que ROOR, ROOR' y R'OOR' son solu
bles en condiciones acuosas débilmente alcalinas, con una can
tidad desensibilizante de un diluyente desensibilizante solí
5 do; b) disolver el peróxido de diacilo desensibilizado, en
partículas para formar una solución blanqueadora acuosa con
un pH de 7 a 11,5; y c) opcionalmente, disolver en el baño
de blanqueo un agente tensoactivo en una relación ponderal
con las sales reforzantes comprendida entre 2:1 y 1:10.

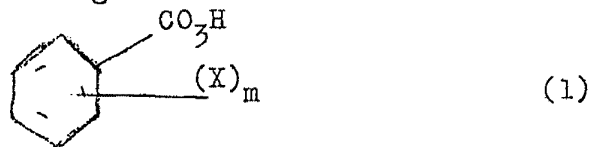
10 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde
R representa un radical ftaloílo tal que en solución acuosa
se genera un peroxiácido de fórmula general.



15 donde X representa un grupo carboxi o peroxicarboxi y n es
igual o mayor de 0, o aniones del mismo, estando opcionalmen
te sustituido el núcleo bencénico de R con un grupo alquilo
inferior, nitro o cloro

20 3. Un procedimiento según la reivindicación 2, donde
el peroxiácido generado contiene un radical X que representa
un grupo carboxi y n es 0.

25 4. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde
R representa un radical ftaloílo tal que en solución genera
un peroxiácido de fórmula general.



30 donde X es el definido en la reivindicación 2 y m es 2 o 3.

5. Un procedimiento según la reivindicación 4, donde

1 R es capaz de generar ácido mono- o tri-peroxitrimelítico o ácido diperoxipiromelítico.

5 6. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 5, donde R' representa un radical ftaloílo o un radical succinilo o glutarilo.

7. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 6, donde el peróxido de diacilo es simétrico.

8. Un procedimiento según la Reivindicación 7, donde el peróxido de diacilo es peróxido de diftalólo.

10 9. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, donde la solución blanqueadora contiene una persal en una relación molar al ligando de peróxido de acilo comprendida entre 1:5 y 2:1.

15 10. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, donde la solución blanqueadora contiene un mejorador del blanqueo para los peroxiácidos orgánicos.

20 11. Un procedimiento según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, donde la solución blanqueadora tiene un pH de 8 a 10.

25 12. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita: UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UNA COMPOSICION BLANQUEADORA DESENSIBILIZADA.

25

30

1 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente Memoria Descriptiva que consta de cuarenta páginas
mecanografiadas.

Madrid, 12 de Mayo de 1976

BERNARDO UNGRIA

p.p.



5

10

15

20

25

30