

20 NOV. 1978

ES

NUMERO

462964

FECHA DE PRESENTACION



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
41491/76	6 de octubre de 1.976	EE.UU. de A.
4670/77	6 de febrero de 1.977	EE.UU. de A.
20213/77	13 de mayo de 1.977	EE.UU. de A.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	31 CLASIFICACION INTERNACIONAL D06 F	32 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	---	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE UN PRODUCTO ADITIVO PARA LAVADO

21 SOLICITANTE (S)
THE PROCTER & GAMBLE COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
301 East Sixth Street, Cincinnati, Ohio 45202, EE.UU. de A.

72 INVENTOR (ES)
Gianfranco Luigi SPADINI
Ian David TOLLIDAY
Alan Campbell McRITCHIE

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACHO Y PÓMBO

Esta invención se relaciona en general con la eliminación de manchas de textiles y, especialmente, se relaciona con la producción de productos aditivos para el lavado que incorporan un precursor de compuesto peroxi orgánico. Dichos productos se pueden añadir a las soluciones de lavado que contienen los productos detergentes a base de persales inorgánicas convencionales, al objeto de mejorar la eliminación de manchas blanqueables.

Los materiales textiles, particularmente aquellos de fibras vegetales tales como algodón o lino, así como los artículos fabricados a partir de los mismos, se lavan generalmente poniendo en contacto dichos materiales con un licor de lavado que contiene los componentes detergentes convencionales, tales como jabones o detergentes sintéticos, así como aditivos de diversos tipos, sales alcalinas y compuestos blanqueantes.

Según el método más común para el tratamiento de textiles que tienen manchas blanqueables, el licor que contiene los textiles se calienta desde temperatura ambiente a una temperatura cerca a la del agua hirviendo, es decir por encima de 85°C, y se mantiene a ésta temperatura durante cierto tiempo antes de enfriarse y retirar los textiles. A temperatura de 85°C y mayor, los compuestos blanqueantes de persales inorgánicas frecuentemente incorporados en los detergentes de lavado, es decir perborato sódico y percarbonato sódico, tienen un elevado rendimiento blanqueante pero éste último cae rápidamente a menores temperaturas, es decir a 70°C y por debajo, de modo que no se obtiene el total beneficio del blanqueo en el caso de que la temperatura de lavado no sea lo suficientemente alta.

Las lavadoras automáticas modernas se proporcionan con ciclos programados que contienen una etapa de calentamiento hasta una temperatura de por encima de 85°C (el denominado "lavado con ebullición") pero incluyen programas para ciclos de lavado a menores temperaturas al objeto de tratar géneros de color y sintéticos. Con la mayor utilización de éstos géneros y con la publicidad acordada para las medidas de conservación de energía, existe la tendencia a utilizar dichos ciclos a menores temperaturas a espensas del agua hirviendo. En consecuencia, es necesario desarrollar productos que tengan buena capacidad blanqueante a una temperatura de 70°C y menor, tanto para mantener el rendimiento de limpieza en los ciclos de baja temperatura como para lograr el uso más eficaz de un ingrediente costoso. Los agentes blanqueantes que resultan eficaces a bajas temperaturas se conocen desde hace muchos años, siendo la mayoría capaces de liberar perácidos orgánicos como especies blanqueantes. Ejemplos de composiciones detergentes que incorporan agentes blanqueantes de éste tipo se describen por Reichert et al US Patente No. 2.362.401 concedida el 7 de noviembre de 1.944, Moyer US Patente No. 3.639.248 concedida el 1 de febrero de 1.972 y patentes británicas Nos. 836.988 y 855.735.

Estas y otras descripciones similares establecen la incorporación de un material precursor orgánico en la formulación que reacciona con el componente blanqueante peroxi inorgánico de la solución de lavado, para dar una especie blanqueante peroxi orgánica, normalmente un peroxiácido. Esta especie blanqueante peroxi es más eficaz en las zonas de menores temperaturas de la operación de lavado que el blanqueante de peroxi inorgánico. Sin embargo, los productos que contienen dichas combinaciones de precursores de compuestos

peroxi orgánicos y blanqueantes peroxi inorgánicos han resultado ser difíciles de formular debido a que, en presencia de la humedad absorbida durante el almacenamiento antes de su empleo, estos materiales reaccionan para dar la especie peroxiorgánica que a continuación se descompone. Esto se traduce en una menor eficacia del producto.

Se han propuesto diversos métodos para conseguir una estabilidad satisfactoria de los agentes blanqueantes peroxiorgánicos o de sus precursores en las composiciones detergentes, implicando, por ejemplo, el envasado por separado tal y como se describe en la patente USA No. 3.532.634 de Wodds concedida el 6 de octubre de 1.970; la encapsulación tal y como se describe por Woods (supra), Lund & Neilsen patente USA No. 349.787 y Neilsen patente USA No. 3.494.786 ambas concedidas el 10 de febrero de 1.970; revestimiento como en Scheifer et al patente USA No. 3.441.507 concedida el 29 de abril de 1.969; y granulación como en Moyer et al patente USA No. 3.639.248 concedida el 1 de febrero de 1.972. Todos éstos métodos están dirigidos a la estabilización de un agente blanqueante peroxi orgánico o de su precursor en un ambiente de producto detergente, al objeto de proporcionar la conveniencia de un solo producto, aunque con la limitación del empleo de un nivel fijo de la especie blanqueante con respecto a los otros componentes detergentes en cada ocasión de utilización del detergente. Los intentos realizados para mejorar la estabilidad del blanqueante peroxi o de su precursor en las composiciones de la técnica anterior, se han traducido en una inhibición considerable de la liberación del blanqueante en la solución, disminuyendo con ello la eficacia y aumentando los costos.

De éste modo, una desventaja de los productos de

la técnica anterior reside en que los mismos constituyen formulaciones costosas que conducen a una utilización innecesaria y potencialmente perjudicial del blanqueante bajo ciertas circunstancias.

5 Otra desventaja de los productos de la técnica anterior ha residido en la dificultad de evitar daños en el color de los géneros, particularmente manchas de tipo motas, causadas por el contacto directo de los textiles con partículas sin disolver del blanqueante peróxi orgánico per se y/o
10 concentraciones locales de blanqueante peroxi orgánico en un punto muy próximo a las partículas del precursor.

Otra desventaja más asociada con los productos de la técnica anterior, ha residido en el potencial de daños en la piel y tejidos internos de las personas que surge de la
15 mala utilización o ingestión accidental bajo condiciones en las cuales podría presentarse la reacción de la persal inorgánica y del precursor orgánico para proporcionar especies blanqueantes peroxi orgánicas altamente reactivas.

En consecuencia, un objeto de la presente invención es evitar éstas desventajas mediante la incorporación
20 del precursos de agente blanqueante en un producto aditivo en el cual el precursor es química y físicamente estable y está separado especialmente de cualquier blanqueante peroxi inorgánico, estando adaptado el producto para su adición en cualquier nivel deseado a géneros textiles, bien antes o bien durante una operación de lavado en la cual se utilizan las composiciones detergentes convencionales. La presente invención
25 contempla igualmente el hecho de lograr la máxima eficacia de la especie blanqueante proporcionando el precursor de agente blanqueante en una forma de producto a partir de la cual
30

el precursor se disuelve muy rapidamente en el licor acuoso de lavado.

Otro objeto de la invención es proporcionar un producto aditivo adaptado para dar una mayor eliminación de manchas blanqueables, particularmente a temperaturas de 70°C y menores, cuando se añade a una solución que contiene sales peroxi inorgánicas.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona un producto aditivo de lavado que comprende:

- a) un sustrato en forma de un artículo sólido no articulado, con combinación liberable con agua con
- b) un precursor de compuesto peroxi orgánico, en donde la relación en peso del precursor al sustrato es del orden de 30:1 a 1:10.

Según otro aspecto de la invención, se proporciona un método para fabricar un producto aditivo de lavado, que comprende las etapas de formar el precursor de compuesto peroxi como una masa fluida, impregnar un artículo sólido no particulado con dicha masa y causar la solidificación de la masa.

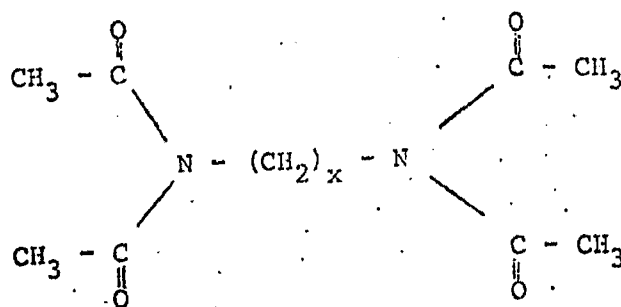
Tal y como aquí se utiliza, un precursor de compuesto peroxi orgánico es cualquier compuesto orgánico capaz de reaccionar con un compuesto que contiene peroxígeno inorgánico en solución acuosa, para dar un compuesto peroxi orgánico que tiene un comportamiento blanqueante al menos equivalente al comportamiento del compuesto que contiene peroxígeno inorgánico, a una temperatura de 70°C y menor, bajo las mismas condiciones.

Materiales preferidos para los fines de ésta invención son aquellos que requieren un título de al menos 2 ml de tiosulfato sódico 0,01M en el ensayo de perhidrólisis a continuación definido.

5 Igualmente, y tal como se utilizan aquí, los términos blanqueante peroxi inorgánico y persal inorgánica intentan cubrir sales tales como perboratos, percarbonatos, persilicatos y perpirofosfatos de metales alcalinos, que producen peróxido de hidrógeno en solución acuosa en lugar de
10 compuestos tales como persulfatos y permanganatos que producen otras especies peroxi.

 Para los fines de ésta invención, la combinación liberable con agua quiere significar una combinación capaz de separarse por agua a través de la solución, dispersión,
15 lixiviación, reblandecimiento o fusión.

 Según un aspecto preferido de la invención, el precursor de compuesto peroxi orgánico o cada uno de los componentes de una mezcla de tales precursores, se elige del grupo consistente en anhídridos, ésteres, oximas y compuestos N-acilados. Preferiblemente, el precursor es uno o más compuestos
20 N-acetilados de estructura:



en la que x puede ser 0 ó cualquier entero comprendido entre 1 y 6, más preferiblemente 1, 2 ó 6.

Preferiblemente, el artículo tiene la forma de un sustrato laminar flexible en donde la relación en peso del precursor al sustrato es del orden de 10:1 a 1:10.

5 Los productos aditivos de la invención están proyectados para introducirse en la lavadora con los géneros sucios o al comienzo del ciclo de lavado principal en máquinas de tambor programadas. De éste modo, el precursor y los com-
puestos blanqueantes peroxi inorgánicos contenidos en la com-
posición de lavado, no entran en contacto entre sí excepto
10 en el licor de lavado. El suministro del precursor al licor de lavado en la combinación liberable con agua con un artículo sólido no particulado, permite evitar los problemas de estabi-
lidad asociados con la incorporación de precursores blanquean-
tes peroxi en las formulaciones granuladas convencionales ,
15 permitiendo también el control, por el usuario, de la utili-
zación o no de blanqueantes a bajas temperaturas y del nivel de blanqueante peroxi orgánico que ha de utilizarse. Los
productos aditivos de la invención proporcionan también una
mayor seguridad a los usuarios por la separación física de los
20 componentes claros y aumentando materialmente la dificultad de una ingestión accidental de la combinación.

La presente invención proporciona también una mayor velocidad de disolución del precursor de compuesto peroxi en el licor de lavado con respecto a la conseguida a partir de
25 los productos granulados de la técnica anterior y ésto, a su vez, mejora la velocidad de conversión en las especies blanquean-
tes peroxi orgánicas. La eficacia de rendimiento global del compuesto peroxi orgánico se mejora con ello y se reducen los efectos perjudiciales de catalasa sobre la capacidad blanquean-
te del blanqueante peroxi inorgánico residual.
30

En sus aspectos preferidos, la invención proporciona también un medio eficaz para suministrar una propiedad de eliminación de manchas en géneros, sobre una gama de manchas que incluyen aquellas que se derivan de grasas y aceites y las manchas proteínicas.

5

Tal y como se describe anteriormente, la invención en su forma más amplia comprende dos componentes, especialmente un precursor de compuesto peroxi orgánico en combinación liberable con agua con un artículo sólido no particulado que sirve como sustrato.

10

Precursor de compuesto peroxi orgánico

Los precursores de compuestos peroxi orgánicos o activadores de persales inorgánicas, tal y como normalmente se conocen son ya bien conocidos en la técnica y se han descrito extensivamente en la literatura.

15

Ejemplos de varias clases de precursores de compuestos peroxi incluyen:

a) Anhídridos

Estos pueden ser alifáticos, aromáticos o mixtos y se pueden derivar de ácidos monocarboxílicos o policarboxílicos. Los anhídridos alifáticos preferidos tienen grupos alifáticos individuales que contienen de 1 a 12 átomos de carbono y los anhídridos alifáticos mixtos deben contener hasta 20 átomos de carbono. Anhídridos alifáticos específicos incluyen los anhídridos acético, propiónico, butírico, heptanoico, nonanoico, acético-hexadecanoico, acético-estearico y butírico-mirístico.

20

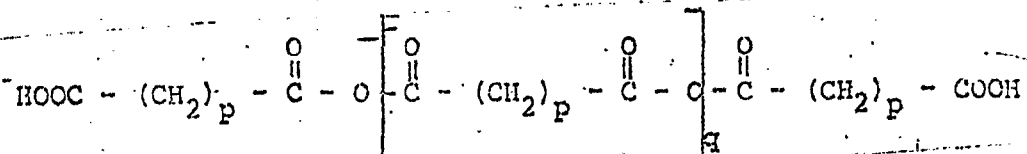
25

Los anhídridos aromáticos pueden estar sustituidos o insustituidos, siendo ejemplos preferidos los anhídridos

30

benzoico, ftálico y piromelítico y sus análogos sustituidos en el núcleo por halo, nitro y alcoxi, tal como anhídrido de 2,4-diclorobenzoico, anhídrido de m-clorobenzoico y anhídrido de p-metoxibenzoico.

5 Los anhídridos alifáticos-aromáticos mixtos son también de utilidad en la presente invención a condición de que no contengan más de 12 átomos de carbono en la molécula, siendo ejemplo de los mismos el anhídrido benzoico-acético y el anhídrido benzoico-propiónico. Otros anhídridos útiles
10 incluyen los anhídridos cíclicos tales como los anhídridos maleico, succínico, glutárico, adípico e itacónico, así como los anhídridos poliméricos tales como los polianhídridos poliadípico y poliazelaico de fórmula:



15 en la que p es con preferencia 4-7 y q tiene un valor comprendido entre 5 y 15, preferiblemente 7-8.

La Patente USA No. 2.362.401 de Reichert, concedida el 7 de noviembre de 1.944, describe el empleo de ciertos anhídridos orgánicos como activadores de perborato en las composiciones detergentes, incorporándose aquí dicha patente con
20 fines de referencia.

b) Esteres

Esteres adecuados como precursores de compuestos peroxi en la presente invención incluyen los ésteres de fenoles
25 monohídricos sustituidos e insustituidos, alcoholes alifáticos sustituidos en donde el grupo sustituyente es sustraedor de electrones, mono- y disacáridos, derivados N-sustituidos de hidroxilamina y ésteres de ácidos imídicos. Pueden emplearse

Los ésteres de fenilo de ácidos mono- y dicarboxílicos tanto aromáticos como alifáticos. Los ésteres alifáticos pueden tener de 1 a 20 átomos de carbono en el grupo acilo, pudiéndose mencionar como ejemplos el acetato de fenilo, laurato de fenilo, miristato de fenilo, palmitato de fenilo y estearato de fenilo. De todos estos se prefieren especialmente el ácido o-acetoxibenzóico y el o-acetoxibenzoato de metilo.

El succinato de difenilo, el azelato de difenilo y el adipato de difenilo constituyen ejemplos de ésteres fenólicos de ácidos dicarboxílicos alifáticos. Los ésteres aromáticos incluyen benzoato de fenilo, ftalato de difenilo e isoftalato de difenilo.

Un ejemplo específico de un éster de un alcohol alifático sustituido es el acetato de tricloroetilo. Ejemplos de ésteres sacáridos incluyen penta-acetato de glucosa y octa-acetato de sucrosa. Como éster de hidroxilamina se pueden mencionar el ácido acetilacetohidroxámico.

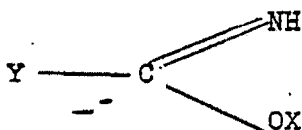
Estos y otros ésteres adecuados para utilizarse como precursores de compuestos peroxi en la presente invención se describen detalladamente en las patentes británicas Nos. 836.988 y 839.715 cuyas descripciones se incorporan aquí solamente con fines de referencia.

Otro grupo de ésteres son los acilfenolsulfonatos y los acilalquilfenolsulfonatos. Ejemplos de los primeros incluyen acetilfenolsulfonato de sodio (descrito por otra parte como p-acetoxibencenosulfonato de sodio) y benzoilfenolsulfonato de sodio (conocido alternativamente como p-benzoiloxibencenosulfonato de sodio). Ejemplos de acilalquilfenolsulfonatos incluyen 2-acetoxi-5-dodecibencenosulfonato de sodio, 2-acetoxi-5-hexilbencenosulfonato de sodio y 2-acetoxicaprilbencenosulfo-

nato de sodio. La preparación y empleo de estos y otros compuestos análogos se ofrece en las Patentes británicas Nos. 963.135 y 1.147.871, ambas incorporadas aquí con fines de referencia.

5 Igualmente, se han sugeridos los ésteres acetilados de ácido fosfórico como precursores de compuestos peroxi orgánicos, siendo ejemplos de los mismos el monoacetilortofosfato de dietilo y el diacetilortofosfato de etilo.

10 Los ésteres de ácidos imídicos tienen la fórmula general:



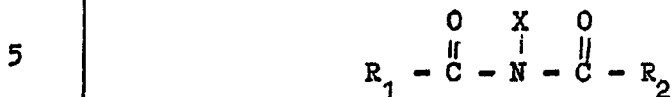
15 en donde X es alquilo C_1-C_{20} o arilo, sustituidos o insustituidos e Y puede ser igual que X y puede ser también $-NH_2$. Un ejemplo de esta clase de compuestos es el bencimidato de etilo en donde Y es C_6H_5 y X es etilo.

20 Otros ésteres específicos incluyen p-acetoxiacetofenona y diacetato de 2,2-di-(4-hidroxifenil)propano. Este último material es el derivado diacetato de 2,2-di(4-hidroxifenil)propano más conocido normalmente como bisfenol A que es un intermediario en la fabricación de resinas de policarbonato. El diacetato de bisfenol A y sus métodos de preparación se describen en la DAS alemana No. 1.260.479 publicada el 8 de febrero de 1.968 a nombre de VEB Chemiefaserwerk Schwarza "Wilhelm Piesh", cuya descripción se incorpora aquí solamente con fines de referencia.

25

c) Imidas

Las imidas adecuadas como precursores de compuestos peroxi orgánicos en la presente invención son compuestos de fórmula:



10 en la que R_1 y R_2 , que pueden ser iguales o diferentes, se eligen independientemente entre un grupo alquilo C_1-C_4 o un grupo arilo y X es un radical alquilo, arilo o acilo (bien carboxílico o bien sulfónico). Compuestos típicos son aquellos en donde R_1 es un grupo metilo, etilo, propilo o fenilo, pero los

15 compuestos preferidos son aquellos en donde R_2 es también metilo, pudiéndose mencionar como ejemplos de tales compuestos N, N-diacetil-anilina, N,N-diacetil-p-cloroanilina y N,N-diacetil-p-toluidina. Cualquiera de los radicales R_1 y R_2 , junto con X, pueden formar un anillo heterocíclico conteniendo un átomo de nitrógeno. Una clase ilustrativa con este tipo de estructura son las N-acillactamas en donde el átomo de nitrógeno está unido a dos grupos acilo, uno de los cuales está unido también

20 al nitrógeno de una segunda posición a través de un enlace hidrocarbilo. Un ejemplo particularmente preferido de esta clase es N-acetilcaprolactama. El enlace del grupo acilo para formar un anillo heterocíclico puede incluir por sí mismo un heteroátomo, por ejemplo oxígeno, y los N-acilsacáridos constituyen una clase de precursores de este tipo.

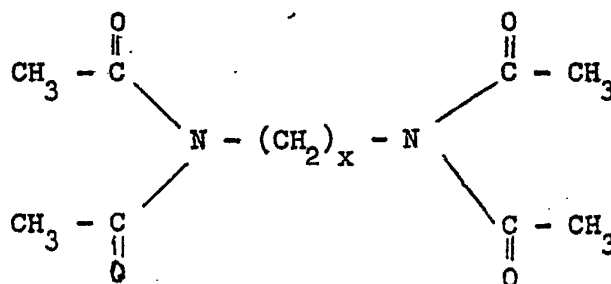
25 Ejemplos de imidas cíclicas en donde el centro reactivo es un radical sulfónico son N-bencenosulfonilftalimida, N-metanosulfonilsuccinimida y N-bencenosulfonilsuccinimida. Estas y otras N-sulfonilimidias de utilidad en esta invención se describen en la Patente británica No. 1.242.287, cuya descripción se incorpora aquí con fines de referencia.

30

La unión de los átomos de nitrógeno a tres grupos acilo se presenta en las imidas de ácidos dicarboxílicos N-acilados tales como N-acilftalimidas, N-acilsuccinimidas, N-aciladipimidas y N-acilglutarimidas. Las amidas de los tipos antes mencionados se describen en la patente británica No. 855.735 cuya descripción se incorpora aquí únicamente con fines de referencia.

Otros dos grupos preferidos de materiales de este tipo son aquellos en donde X en la fórmula anterior es un segundo átomo de nitrógeno diacilado, es decir hidrazinas sustituidas, o un grupo hidrocarbilo difuncional tal como un grupo alquileno C₁-C₆ sustituido adicionalmente por un átomo de nitrógeno diacilado, es decir alquilendiaminas tetraaciladas.

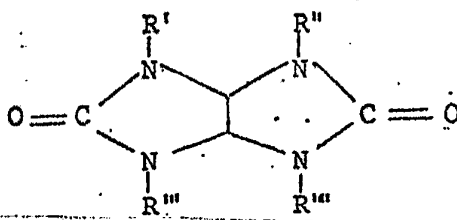
Compuestos particularmente preferidos son los compuestos N,N,N',N'-tetraacetilados de fórmula:



en la que x puede ser 0 o un entero comprendido entre 1 y 6, pudiéndose mencionar como ejemplos tetraacetilmetilendiamina (TAMD) en donde x es 1, tetraacetiletilendiamina (TAED) en donde x es 2 y tetraacetylhexametilendiamina (TAHD), en donde x es 6. Cuando x es 0, el compuesto es tetraacetylhidrazina (TAH). Se prefieren particularmente TAHD y TAMD debido a sus bajos puntos de fusión (59 y 83°C respectivamente) lo cual facilita su procesamiento en los productos aditivos de la presente invención tal y como más adelante se describen. Estos y

otros compuestos análogos se describen en las Patentes británicas Nos. 907.356, 907.357 y 907.358 cuyas descripciones se incorporan aquí únicamente con fines de referencia.

5 Los glicourilos acilados forman un grupo adicional de compuestos que caen dentro de la clase general de precursores imídicos de compuestos peroxi. Estos materiales tienen la fórmula general:



10 en la que al menos dos de los grupos R representan radicales acilo con 2 a 8 átomos de carbono en su estructura. El compuesto preferido es tetraacetilglicourilo en donde los grupos R son todos radicales $\text{CH}_3\text{CO}-$. Los glicourilos acilados se describen en las Patentes británicas Nos. 1.246.338, 1.246.339, 1.248.17 y 1.247.429, cuya descripción se incorpora aquí con fines de referencia.

15 Otros compuestos de tipo imida adecuados para utilizarse como precursores de compuestos peroxi en la presente invención, son las N-(halobenzoil)imidias descritas en la patente británica No. 1.247.857, de las cuales la N-m-clorobenzoilsuccinimida constituye un ejemplo preferido, y poliimidias que contienen un grupo N-enlazado-COOR, por ejemplo N-metoxicarbonilftalimida, como se describe en la Patente británica No. 1.244.200, incorporándose ambas patentes aquí solamente con fines de referencia.

25 Los derivados N-acilo y N,N'-diacilo de urea son

también precursores de compuestos peroxi de utilidad para los fines de la presente invención, en particular N-acetildimetilurea, N-N'-diacetiletilenurea y N,N'-diacetildimetilurea. Compuestos de éste tipo se describen en la solicitud de patente holandesa No. 6.504.416 publicada el 10 de octubre de 1.966 y cuya descripción se incorpora aquí únicamente con fines de referencia. Otros derivados de urea que tienen propiedades de activación de persales inorgánicas son las azolinonas mono- ó di-N-aciladas descritas en la patente británica No. 1.379.530, incorporada aquí específicamente con fines de referencia.

Los derivados acilados de hidantoina caen también dentro de ésta clase general de precursores de compuestos peroxi orgánicos. Las hidantoinas pueden estar sustituidas, por ejemplo con grupos alquilo inferior pudiendo estar acilados uno o ambos átomos de nitrógeno. Ejemplos de compuestos de éste tipo son N-acetilhidantoina, N,N'-diacetil-5,5-dimetilhidantoina, 1-fenil-3-acetilhidantoina y 1-ciclohexil-3-acetilhidantoina. Estos y otros compuestos similares se describen en las patentes británicas Nos. 965.672 y 1.112.191, cuyas descripciones se incorporan aquí únicamente con fines de referencia.

Otra clase de compuestos nitrogenados del tipo imida son las N,N'-diacilmetilendiformamidas de las cuales la N,N'-diacetilmetilendiformamida es el ejemplo preferido. Este material y compuestos análogos se describen en la patente británica No. 1.106.666 incorporada aquí igualmente con fines de referencia.

d) Compuestos ciano

Otra clase de compuestos orgánicos adecuados como precursores de compuestos peroxi en la presente invención

son aquellos que tienen la fórmula general:



en la que X puede ser un grupo alquilo o arilo sustituido o insustituido o puede ser - C - A en donde A es - OR ó

5 -NR₁R₂, en donde cada grupos R₁ y R₂ es un radical alquilo inferior o un radical arilo sustituido o insustituido.

Esta clase de compuestos difiere de la mayoría de los otros compuestos precursores de compuestos peroxi ya que la reacción con las persales inorgánicas forma especies peroxi distintas a los peroxiácidos.

Cuando X es un grupo alquilo o arilo sustituido o insustituido, los compuestos son nitrilos, los cuales pueden ser monofuncionales o polifuncionales y cuya eficacia aumenta a medida que lo hace el número de grupos ciano, a condición de que los compuestos retengan cierta solubilidad en agua. Ejemplos específicos de organonitrilos incluyen ftalónitrilo, benzonitrilo, tetrametilendinitrilo, malonitrilo, dinitrilo de ácido etilendiaminotetraacético, nitrilo de ácido nitrilotriacético y succinonitrilo. Estos y otros compuestos similares útiles en ésta invención se describen detalladamente en la patente británica No. 802.035, cuya descripción se incorpora aquí con fines de referencia.

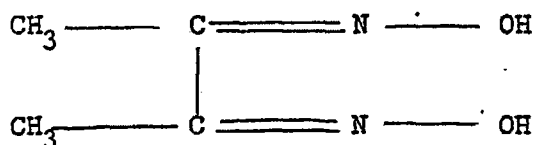
Los compuestos de la fórmula anterior en donde X es -COOR ó -CONR₁R₂ se describe en la solicitud de patente alemana OLS No. 2.647.978, publicada el 28 de abril de 1977 e incorporada aquí con fines de referencia.

e) Imidazoles

Los N-acilimidazoles y sistemas de anillos de 5 miembros similares forman otra especie de compuestos útiles como precursores de compuestos peroxi inorgánicos. Ejemplos específicos son N-acetilbencimidazol, N-benzoilimidazol y sus análogos cloro y metilo. Los compuestos de éste tipo se describen en las patentes británicas Nos. 1.234.762. 1.311.765 y 1.295.760, cuyas descripciones se incorporan aquí específicamente con fines de referencia.

f) Oximas

Las oximas y particularmente las oximas aciladas constituyen también una clase de utilidad de precursores de compuestos peroxi orgánicos para los fines de ésta invención. Las oximas se derivan de hidroxilamina a partir de la cual se pueden preparar mediante reacción con aldehidos y cetonas para dar aldoximas y cetoximas respectivamente. Los grupos acilo pueden ser de caracter alifático o aromático C₁-C₁₂, siendo los grupos acilo preferidos los acetilo, propionilo, lauroilo, miristilo y benzoilo. Los compuestos que contienen más de un grupo carbonilo pueden reaccionar con más de un equivalente de hidroxilamina y la clase más común de dioximas son las derivadas de 1,2-dicetonas y aldehidos cetónicos, tal como dimetilglioxima:

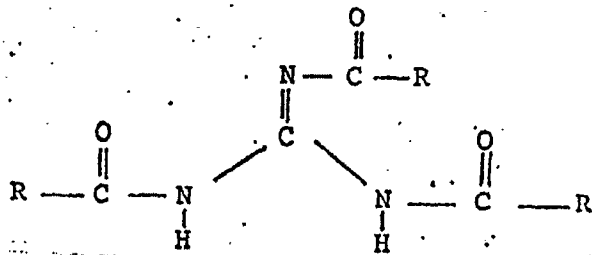


Los derivados acilados de éste compuesto son de un valor particular como precursores de compuestos peroxi orgánicos, pudiéndose mencionar como ejemplos la diacetil dimetilglioxima, dibenzoildimetilglioxima y ftaloildimetilglioxina.

g) Carbonatos

5 Como precursores de compuestos peroxi orgánicos se han propuesto igualmente los ésteres alifáticos, aromáticos y alicíclicos, sustituidos e insustituidos, de ácido carbónico y ácido pirocarbónico. Ejemplos típicos de tales ésteres son carbonato de p-carboxifeniletilo, p-sulfofeniletilcarbonato de sodio, p-sulfofenil-n-propilcarbonato de sodio y pirocarbonato de dietilo. El empleo de tales ésteres como activadores de persales inorgánicas en las composiciones de
10 detergentes, se menciona en la patente británica No. 970.950 cuya descripción se incorpora aquí con fines de referencia.

Además de las clases anteriores, se pueden utilizar otros numerosos materiales como precursores de compuestos peroxi orgánicos, incluyendo las triacilguanidinas de
15 fórmula :



en la que R es un grupo alquilo, preferiblemente acetilo o fenilo, preparado por acilación de una sal de guanidina. Otras clases de compuestos incluyen las acilsulfonamidas, por ejemplo N-fenil-N-acetilbencenosulfonamida tal y como se describe
20 en la patente británica 1.003.310 y los derivados de triazina tales como los descritos en las patentes británicas Nos. 1.104.891 y 1.410.555. Ejemplos particularmente preferidos de derivados de triazina son los derivados di- y triacetilo
25 de 2,4,6-trihidroxi-1,3,5-triazina, 2-cloro-4,6-dimetoxi-

5 S-triazina y 2,4-dicloro-6-metoxi-5-triazina. Los derivados de piperazina tal como 2,5-dicetopiperazina 1,4-diacilada, tal y como se describe en las patentes británicas Nos. 1.339.256 y 1.339.257, son también de utilidad como cloroformatos de al-
quilo y arilo solubles en agua, tales como cloroformatos de metilo, etilo y fenilo, descritos en la patente británica No. 1.242.106. Las anteriores descripciones se incorporan aquí con fines de referencia.

10 De las anteriores clases de activadores, las preferidas son aquellas que producen un ácido peroxicarboxílico tras la reacción con una persal inorgánica. En particular, las clases preferidas son los anhídridos, imidas, oximas y ésteres, especialmente los ésteres fenólicos, e imidas.

15 Materiales preferidos incluyen o-acetoxibenzoato de metilo, o-acetoxibencenosulfonato de sodio, diacetato de bisfenol A, tetraacetiletildiamina, tetraacetilhexametildiamina y tetraacetilmetildiamina.

20 Aunque el tipo de daños de color en el género conocidos como "manchado por moteado" se reduce al mínimo y en la mayoría de los casos se elimina prácticamente como resultado del empleo de los productos aditivos de la presente invención, se ha encontrado que, bajo condiciones de alto esfuerzo, particularmente cuando los géneros a lavar están fuertemente manchados, puede presentarse aún baños en el color
25 en el caso de que se utilicen ciertos precursores de compuestos peroxi, especialmente aquellos que generan ácido perbenzoico como especie blanqueante.

30 Sin embargo, sorprendentemente se ha encontrado que éste potencial de daños en el color se puede reducir sustancialmente si se utilizan tales precursores de ácido per-

benzoico en mezcla con precursores de ácido peracético de rápida hidrólisis, siendo la relación en peso del precursor o precursores de ácido peracético al precursor o precursores de ácido perbenzoico del orden de 1:10 a 10:1 en peso, preferiblemente de 5:1 a 1:5.

Aunque no se comprende claramente el mecanismo de acción de la mezcla a la hora de reducir la pérdida de color, se cree que la mezcla es eficaz al inhibir la actividad de catalasa en el licor de lavado. Como se sabe la catalasa destruye el peróxido de hidrógeno producido por los blanqueantes inorgánicos convencionalmente incorporados en los productos detergentes y, en el contexto de la presente invención, se cree que se destruye las condiciones bajo las cuales se forman las especies blanqueantes orgánicas menos deseables.

El ácido peroxibenzoico es un agente blanqueante más potente que el ácido peracético, es decir tiene un mayor potencial de oxidación y de éste modo exhibe un mayor rendimiento, debiéndose mantener la proporción de ácido peracético en la mezcla de especies blanqueantes en el mínimo necesario para evitar la pérdida de color de los géneros lavados en soluciones que contienen los productos aditivos de la invención.

Como anteriormente se ha establecido, se ha encontrado que se puede obtener una reducción satisfactoria de la pérdida de color si el precursor o precursores de ácido perbenzoico y el precursor o precursores de ácido peracético se encuentran en una relación en peso del orden de 10:1 a 1:10, preferiblemente de 5:1 a 1:5, siendo la relación más conveniente la de 1:1 aproximadamente. A éste respecto, debe

5 observarse que la conversión del precursor de compuesto peroxi en la especie peroxiácido no siempre es cuantitativa, dependiendo de la naturaleza del precursor y de las condiciones de reacción bajo las cuales se lleva a cabo la conversión, particularmente tiempo y temperatura.

10 Debe apreciarse que las mezclas de precursores de ácido perbenzoico y precursores de ácido peracético en una relación en peso inferior a 1:10 son satisfactorias, si bien algo menos eficaces desde un punto de vista del blanqueo, teniendo también un bajo potencial para producir daños de pérdida de color. Sin embargo, las ventajas del mayor potencial blanqueante del ácido perbenzoico, junto con un menor riesgo de pérdida de color, pueden lograrse en los productos aditivos de la presente invención mediante las mezclas de precursores
15 en las relaciones anteriormente mencionadas.

20 La cantidad del precursor de compuesto peroxi aplicado al sustrato se dimensiona de manera que la relación precursor:sustrato sea de 30:1 a 1:10, más normalmente de 10:1 a 1:10 en peso. Convenientemente, las relaciones de precursor:sustrato son del orden de 8:1 a 1:2 y más preferiblemente de 5:1 a 1:1 en peso.

25 El nivel de utilización de precursor de compuesto peroxi orgánico dependerá naturalmente de diversos factores, por ejemplo, del tamaño de la carga de géneros en la máquina, del nivel de rendimiento de blanqueo deseado, de la cantidad de persal inorgánica en el producto detergente convencional y del empleo del producto detergente, de la eficacia blanqueante de la especie peroxi orgánica derivada del precursor y de la eficacia de conversión del precursor en
30 dicha especie peroxi. Con los blanqueantes peroxi inorgáni-

cos es convencional proporcionar un nivel de oxígeno disponible en solución de 50 a 350 ppm en peso para lavados de alto rendimiento. Sin embargo, cuando se utilizan blanqueantes peroxi orgánicos, el nivel de oxígeno disponible proporcionado por el compuesto peroxi orgánico deberá ser de 10 a 80 ppm. Este nivel de oxígeno disponible debe alcanzarse dentro del tiempo de ciclo de lavado normal, es decir en el espacio de 15-25 minutos en función del ciclo de lavado particular utilizado.

Para una máquina que tiene una capacidad líquida de 20 a 30 litros, dicho nivel de oxígeno disponible requiere el suministro de 1 a 20 g de precursor de compuesto peroxi orgánico, suponiendo una conversión cuantitativa. Esta cifra aumentará proporcionalmente al disminuir la eficacia de la conversión. Preferiblemente, una sola unidad de sustrato debe ser capaz de alojar este nivel de precursor y cualquier adyuvante y aditivo que sea necesario incorporar en el producto aunque el número de unidades a utilizar para suministrar una determinada cantidad de precursor, constituye una materia de elección. Normalmente, el peso de precursor por suministro será de 3 a 10 g, con preferencia de 4 a 6 g.

Sustrato

La presente invención requiere que el precursor de compuesto peroxi se encuentre en combinación liberable en agua con un sustrato que comprende un artículo sólido no particulado. El sustrato puede ser por si mismo soluble o insoluble en agua y, en éste último caso, deberá poseer una integridad estructural suficiente bajo las condiciones del lavado para recuperarse de la máquina al final del ciclo de lavado. Las estructuras que se desintegran en agua, es decir que se disgregan en medios acuosos a fibras o partículas individuales

insolubles, no se consideran satisfactorias para los fines de ésta invención.

Materiales solubles en agua incluyen ciertos éteres de celulosa, alginatos, alcohol polivinílico y polímeros de polivinilpirrolidona solubles en agua, que pueden conformarse en estructuras fibrosas tejidas y no tejidas. Materiales insolubles en agua adecuados incluyen, de forma no limitativa, fibras naturales y sintéticas, espumas, esponjas y películas.

El sustrato puede tener diversas formas físicas tales como hojas, bloques, anillos, bolas, varillas o tubos. Dichas formas deberán estar dispuestas para su utilización unitaria por el consumidor, es decir deberán ser capaces de adicionarse al licor de lavado en cantidades medidas, tales como hojas, bloques o bolas individuales y longitudes unitarias de varillas o tubo. Algunos de estos tipos de sustrato pueden adaptarse también para su utilización simple o múltiple y pueden proporcionarse con cargas de precursor de peroxiácido orgánico hasta una relación de precursor:sustrato de 30:1 en peso. Dicho artículo comprende un material de esponja que incluye, de forma liberable, suficiente cantidad de precursor de compuesto peroxi orgánico para proporcionar una acción blanqueante durante varios ciclos de lavado. Este artículo de múltiple utilización se puede preparar impregnando una bola o bloque de esponja con unos 20 g del precursor y con cualquier adyuvante. En la práctica, el precursor se lixivia a través de los poros de la esponja al licor de lavado y reacciona con el blanqueante peroxi inorgánico. Dicha esponja cargada puede utilizarse para tratar diversas cargas de géneros en lavadoras convencionales y tiene la ventaja de que puede permanecer en la lavadora después de su utilización.

Otros dispositivos y artículos que pueden adaptarse para utilizarse en la distribución del compuesto peroxi orgánico en un licor de lavado, incluyen los descritos por Dillarstone, Patente USA 3.736.668, concedida el 5 de junio de 1.973; Compa et al, Patente USA 3.701.202, concedida el 31 de octubre de 1.972; Furgal, Patente USA 3.634.947, concedida el 16 de enero de 1.972; Hoeflin, Patente USA 3.633.538, concedida el 11 de enero de 1.972; y Rumsey, Patente USA 3.435.537, concedida el 1 de abril de 1.969. Todas estas patentes se incorporan aquí con fines de referencia.

Un artículo altamente preferido comprende al precursor de compuesto peroxi orgánico en combinación liberable en agua con una hoja que debe ser flexible para que sea compatible con el movimiento de los géneros en la lavadora y facilite su manejo durante la fabricación del producto. Preferiblemente, la hoja es permeable al agua, es decir el agua puede pasar de una superficie de la hoja a la superficie opuesta y, para sustratos del tipo película, es conveniente perforar la hoja. La forma más preferida del sustrato es una hoja de género tejido o no tejido o una hoja fina de material plástico celular. Las hojas de género tejido pueden tener la forma de una fibra natural o sintética de tejido plano de baja relación cuenta de fibra/longitud unitaria, tal y como se utiliza en los vendajes quirúrgicos o del tipo conocido como tela de queso. Las limitaciones de carga en los sustratos tipo hoja limita la cantidad de precursor que puede aplicarse a la hoja, especialmente a un máximo representado por una relación en peso precursor:hoja de 10:1 aproximadamente.

Un atributo muy conveniente de los productos aditivos para lavado de la presente invención es que no deben interferir con la operación mecánica de la lavadora en la cual se in

- 2) La muestra se sumerge durante 30 segundos en lugar de 3 minutos;
- 3) El tiempo de evacuación es de 15 segundos en lugar de 1 minuto; y
- 5 4) La muestra se pesa inmediatamente en una balanza de torsión que tiene un platillo con los bordes vueltos hacia arriba.

Los valores de la capacidad absorbente se calculan entonces de acuerdo con la fórmula dada en dicha norma. En base a este ensayo, un papel de ensayo, blanqueado, denso, de una sola capa (por ejemplo papel kraft o aglutinado que tiene un peso base de aproximadamente $0,05 \text{ kg/m}^2$, tiene una capacidad absorbente de 3,5 a 4; el papel de toalla de una sola capa de uso doméstico tiene un valor de 5 a 6; y el papel de toalla de uso doméstico de dos capas tiene un valor de 7 a 9,5 aproximadamente.

El sustrato de esta invención puede definirse igualmente en términos del "espacio libre". El espacio libre, denominado también "volumen de vacíos", tal y como aquí se utiliza, quiere representar aquel espacio dentro de una estructura que está sin ocupar. Por ejemplo, ciertas estructuras de papel de capas múltiples comprenden capas estampadas con protuberancias, cuyos extremos se aparean y unen; dicha estructura de papel tiene un volumen de vacíos de espacio libre entre la porción sin estampar de las capas, así como entre las fibras de la hoja de papel misma. Igualmente, una tela no tejida tiene dicho espacio entre cada una de sus fibras. El espacio libre de la tela o papel no tejido, que tiene dimensiones físicas proyectadas, puede variarse modificando la densidad de las fibras de papel o de la tela no tejida. Los sustratos con una elevada cantidad de espacio libre tienen generalmente una baja densidad de fibra; los sustratos de alta densidad tienen generalmente

una baja cantidad de espacio libre. Los sustratos preferidos de la invención tienen hasta un 90% aproximadamente de espacio libre, basado en el volúmen total de la estructura del sustrato.

5 Como anteriormente se ha establecido, los materiales adecuados que pueden ser usados como sustrato en la invención incluyen, entre otros, esponjas, papel y géneros tejidos y no tejidos. Los sustratos preferidos de los productos aditivos de lavado son celulósicos, particularmente géneros no tejidos con aberturas y sin aberturas.

10 Específicamente, un sustrato adecuado consiste en una estructura de papel absorbente, de capas múltiples, compresible, laminada y calandrada. Preferiblemente, la estructura de papel tiene dos o tres capas y un peso base total de 0,02 a 0,15 kg/m² y valores de capacidad absorbente del orden de 7 a 15 10. Cada capa de la estructura de papel preferida tiene un peso base de 0,002 a 0,05 kg/m² y la estructura de papel puede consistir en capas que tienen el mismo o distinto peso base. Cada capa está hecha preferiblemente de papel plisado o de otro modo extensible, con un porcentaje de plisado de aproximadamente 15 20 a 40% y con una resistencia en la tracción en la dirección de la máquina (MD) y con una resistencia a la tracción en dirección transversal a la máquina (CD) de aproximadamente 0,007 a 0,105 kg/cm² de ancho de papel. Las dos capas exteriores de una estructura de papel de tres capas o cada capa de una estructura de papel de dos capas están estampadas con diseños repetitivos 25 idénticos consistentes en aproximadamente 16 a 200 protuberancias separadas por cada 6,25 cm², que se elevan a una altura de 0,254 a 10,16 mm aproximadamente por encima de la superficie de la hoja de papel sin estampar. Esta elevación se presenta 30 en un 10 a 60% de la superficie de la hoja de papel. Los extre-

mos distantes (es decir los extremos alejados de la superficie de la hoja de papel sin estampar) de las protuberancias sobre cada capa, están apareados y unidos adhesivamente entre sí, proporcionando con ello una estructura de papel preferida que exhibe un módulo de compresión de aproximadamente 0,31 a 1,24 mm-gm por mm³ y valores MD y CD Handle-O-Meter (HOM) del orden de 10 a 130 aproximadamente.

Los valores del módulo de compresión que definen las características de deformación por compresión de una estructura de papel cargada de forma compresiva sobre sus superficies opuestas, los valores HOM que se refieren a la rigidez o tacto de una estructura de papel, los valores MD y CD HOM que se refieren a los valores HOM obtenidos a partir de muestras de estructura de papel ensayadas en una máquina y en dirección transversal a la máquina, los métodos para determinar estos valores, la instalación usada y una descripción más detallada de la estructura de papel preferida en esta invención, así como los métodos de su preparación, pueden encontrarse en la patente USA No. 3.414.459 de Edward R. Wells, concedida el 3 de diciembre de 1.968, cuya descripción se incorpora aquí con fines de referencia.

Los sustratos de género no tejido preferidos, utilizables en la invención, pueden definirse generalmente como productos fibrosos o filamentosos unidos de forma adhesiva, que tienen una estructura fibrosa de tela o cargada (en donde la resistencia de la fibra es adecuada para permitir elcardado) o que comprende esterillas fibrosas, en donde las fibras o filamentos están distribuidos al azar (es decir, una disposición de fibras en una tela cargada en donde la orientación parcial de las fibras está presente frecuentemente así como una orientación

distribucional completamente al azar) o sustancialmente alineados. Las fibras o filamentos pueden ser naturales (por ejemplo, lana, seda, pulpa de madera, yute, cáñamo, algodón, lino, sisal ó ramia), sintéticos (por ejemplo, rayón, celulosa, éster, derivados polivinílicos, poliolefinas, poliamidas o poliésteres) o mezclas de cualquiera de los anteriores.

Los métodos para producir los géneros no tejidos no constituyen parte de ésta invención y son bien conocidos en la técnica, no describiéndose por tanto detalladamente en ésta memoria. Generalmente dichos géneros se preparan mediante procesos de deposición en aire o en agua en donde las fibras o filamentos se cortan primeramente en las longitudes deseadas a partir de cabos largos, se pasan en una corriente de agua o aire y a continuación se depositan sobre un tamiz a través del cual se pasa el aire o agua que están cargados de fibras. Las fibras o filamentos depositados se unen entonces adhesivamente entre sí, se secan, se curan y se tratan en la forma deseada para formar el género protegido. Los géneros no tejidos de poliésteres, poliamidas, resinas vinílicas y de otras fibras termoplásticas pueden unirse por hilado, es decir las fibras se hilan en una superficie plana y se aglomeran (funden) entre sí mediante calor o por reacciones químicas.

Las propiedades absorbentes aquí deseadas son particularmente fáciles de obtener con los géneros no tejidos y se proporcionan simplemente preparando el espesor de la tela, es decir superponiendo una pluralidad de telas o esterillas cargadas hasta un espesor adecuado para obtener las propiedades absorbentes necesarias, o permitiendo la deposición de un espesor suficiente de las fibras sobre el tamiz. Puede utilizarse cualquier diámetro o denier de la fibra (generalmente de hasta

10 deniers) en tanto en cuanto se presente el espacio libre entre cada fibra que hace que el espesor del género esté estrechamente relacionado con la capacidad absorbente del género, y que por otra parte hace que el género no tejido sea especialmente adecuado para la impregnación con un precursor de compuesto peroxi por medio de acción interseccional o capilar. De éste modo, puede utilizarse cualquier espesor necesario... para obtener la capacidad absorbente requerida.

La elección de las resinas aglutinantes usadas en la fabricación de géneros no tejidos puede proporcionar sustratos que poseen diversas características deseables. Por ejemplo, la capacidad absorbente del género puede aumentarse, disminuirse o regularse usando respectivamente una resina aglutinante hidrófila, una resina aglutinante hidrófoba o una mezcla de las mismas en la etapa de aglomeración de las fibras. Por otra parte, la resina aglutinante hidrófoba, cuando se utiliza simplemente o como el compuesto predominante de una mezcla hidrófoba-hidrófila, proporciona géneros no tejidos que son especialmente útiles como sustratos cuando las combinaciones precursor-sustrato aquí descritas se utilizan en una lavadora automática.

Cuando el sustrato es un género no tejido preparado a partir de fibras, depositadas al azar sobre el tamiz, las composiciones exhiben excelente resistencia en todas las direcciones y no están expuestas a desgarros o a separarse cuando se utilizan en la lavadora.

Preferiblemente, el género no tejido es depositado en agua o en aire y está hecho a partir de fibras celulósicas, particularmente a partir de celulosa o rayón regenerados, lubricados con un lubricante para textiles convencional. Pre-

feriblemente, las fibras tienen una longitud de 4,76 a 50,8 mm y tienen un denier de 1,5 a 5 (el término denier es una unidad internacionalmente reconocida en la medida de hilos, que corresponde al peso en gramos de una longitud de 9.000 m de hilo).

5 Preferiblemente, las fibras están al menos parcialmente orientadas al azar, particularmente orientadas de forma prácticamente al azar y están unidas adhesivamente entre sí con resinas aglutinantes hidrófobas o sustancialmente hidrófobas, particularmente con un polímero o polímeros acrílicos o iónicos auto-
10 -reticulantes. Convenientemente, el género comprende aproximadamente 70 % de fibra y 30 % de polímero de resina aglutinante en peso y tiene un peso base de 11,9 a 119 g/m², preferiblemente 23,80 a 71,40 g/m².

15 Un ejemplo adecuado es un género no tejido depositado en aire, que comprende 70 % de celulosa regenerada (American Viscose Corporation) y 30 % de resinas aglutinantes hidrófobas (Rhoplex HA-8 sobre un lado del género, Rhoplex HA-16 sobre el otro; Rohm & Haas, Inc). El género tiene un espesor de 0,1016 a 0,127 mm, un peso base de aproximadamente
20 28,56 g/m² y una capacidad absorbente de 6. Una longitud de 0,3 m de género con un ancho de 211,5 mm, pesa aproximadamente 1,78 g. Las fibras tienen una longitud de 6,35 mm, un denier de 1,5 y están orientadas sustancialmente al azar. Las fibras están lubricadas con oleato sódico.

25 Otro sustrato ejemplificativo consiste en un género no tejido depositado en agua suministrado en el comercio por C.H. Dexter Co., Inc. Las fibras son de celulosa regenerada, de aproximadamente 19,05 mm de longitud, con un denier de 1,5, y están lubricadas con un lubricante para textiles
30 similar convencional. Las fibras comprenden aproximadamente

70 % del género no tejido en peso y están orientadas sustancialmente al azar; la resina aglutinante (HA-8) comprende aproximadamente 30 % en peso del género. El sustrato tiene un espesor de 0,1016 mm y tiene un peso base de 28,56 g/m² y una capacidad absorbente de 5,7. Una longitud de 0,3 mm del género, de 211,5 mm de ancho, pesa 1,66 g aproximadamente.

Los sustratos no tejidos, con aberturas, son también de utilidad para los fines de ésta invención. Las aberturas, que se extienden entre superficies opuestas del sustrato tienen normalmente un diseño y están formadas durante la deposición de las fibras para producir el sustrato. Ejemplos de sustratos no tejidos con aberturas se describen en las patentes USA Nos. 3.741.724, 3.930.086 y 3.750.237, cuya descripción se incorpora aquí con fines de referencia.

Un ejemplo particularmente adecuado de un sustrato con aberturas, sin tejer, es el obtenible de Chicopee Manufacturing Co., Milltown, New Jersey, U.S.A. bajo la referencia NoSK 650 WFX 577 y que comprende una mezcla de poliéster-pulpa de madera que tiene un peso base de 50 g/m² y aproximadamente 13 aberturas por cm².

Otro ejemplo preferido de un sustrato no tejido, con aberturas, suministrado también por Chicopee Manufacturing Co., con la referencia No. AK 30 ML 1379, comprende una hoja de celulosa regenerada de fibras de 3 deniers aglomerada con aglutinante Rhoplex RA 8 (relación fibra:aglutinante 70:30) que tiene un peso base de 40 g/m² y 17 aberturas/cm².

En general, los géneros con aberturas para los fines de ésta invención, tienen de 10 a 20 aberturas por cm², con preferencia 12 a 18 aberturas/cm².

Otra clase de material de sustrato que puede

5 utilizarse en la presente invención, comprende un material similar a una espuma absorbente, en forma de hoja. El término "material similar a una espuma absorbente" intenta abarcar los materiales de absorción tridimensionales tales como "espumas de expansión con gas", esponjas naturales y estructuras a base de fibras compuestas tales como se describen en las patentes USA Nos. 3.311.115 y 3.430.630, incorporadas aquí con fines de referencia.

10 Un material particularmente adecuado de éste tipo es una espuma de poliuretano hidrófila en donde las paredes celulares interiores de la espuma han sido trocadas por reticulación. Las espumas de éste tipo se describen detalladamente en la patente USA de Dulle No. 3.794.029 la cual se incorpora aquí con fines de referencia. Un ejemplo preferido de
15 éste tipo de espuma comprende una espuma hidrófila de poliuretano con una densidad de $0,036 \text{ g/cm}^3$ con una cuenta celular de 20 a 100 células por 25,4 mm, con preferencia 60 a 80 células por 25,4 mm, suministrada por Scott Paper Company, Eddystone, Pennsylvania USA., con la marca registrada "Hydro-
20 foam".

El tamaño y la forma de la hoja sustrato constituye una materia de elección y se determina principalmente por los factores asociados en la conveniencia de su utilización. De éste modo, la hoja no deberá ser tan pequeña que pueda
25 quedar atrapada en las hendiduras de la máquina o en los géneros a lavar, o tan grande que pueda ser difícil de envasar y distribuir desde el recipiente en el cual se vende. Para los fines de ésta invención, son aceptables las hojas que tienen un área en planta de 125 a 1.250 cm^2 , con preferencia de 500
30 a 750 cm^2 .

Componentes opcionales

Además del precursor de compuesto peroxi, pueden aplicarse uno o más materiales distintos al sustrato bien por separado o bien junto con el precursor.

5 El tipo y nivel de dichos componentes funcionales opcionales está limitado unicamente por las necesidades de la ausencia de reactividad hacia el precursor (si los materiales opcionales se aplican para que estén en íntimo contacto con el precursor) y por las limitaciones de carga del sustrato. Tal y como se describe más detalladamente a continuación, los materiales que son capaces de reaccionar con el precursor pueden incorporarse en los productos aditivos de ésta invención, pero es esencial que el precursor esté espacialmente separado de los mismos, es decir dispuesto en un punto del sustrato que esté libre o sustancialmente libre de otros materiales reactivos. Los componentes opcionales individuales se pueden incorporar en cantidades hasta un valor correspondiente a una relación en peso de componente:sustrato de 20:1. Sin embargo, por razones de procesado y por apariencia estética del producto, la relación total de componentes opcionales por hoja se mantiene normalmente en un máximo de 10 veces el peso de la hoja e idealmente es inferior a 5 veces el peso de la hoja, estando presentes los componentes individuales en una cantidad no superior a tres veces el peso de la hoja.

20 Un factor que determina el nivel aceptables de incorporación de un ingrediente opcional, es sus características físicas, es decir si es líquido o sólido y, en el caso de que sea sólido, si es cristalino o cereo y de alto o bajo punto de fusión o reblandecimiento.

30

Los componentes opcionales más preferidos son adyuvantes orgánicos sólidos, solubles en agua o dispersables en agua de naturaleza cética, con un punto de reblandecimiento superior a 40°C y un punto de fusión inferior a 80°C, para permitir su fácil procesado.

Cuando el precursor de compuesto peroxi no tiene por sí mismo estas propiedades, por ejemplo a causa de que es un sólido de alto punto de fusión, es preferible incorporar uno o más adyuvantes orgánicos como anteriormente se ha descrito, para que faciliten el procesado y/o liberación del precursor a partir del sustrato, cuando éste último se introduce en un licor de lavado. Los adyuvantes preferidos sirven como plastificantes o espesantes en la incorporación de los precursores en o sobre el sustrato e idealmente son sólidos no higroscópicos que se mezclan con los precursores y funden para proporcionar mezclas con una viscosidad de hasta 5.000 cp. a 50°C.

Sólidos típicos son polivinilpirrolidona de peso molecular 44.000-700.000, preferiblemente 500.000-700.000, etoxilatos de alcoholes de sebo conteniendo de 5 a 30 grupos óxido de etileno por mol de alcohol, ácidos grasos $C_{12}-C_{18}$ y ciertos ésteres y aminas de los mismos, ésteres de sorbitan de ácidos grasos $C_{16}-C_{18}$ y polietilenglicoles de peso molecular superior a 4.000. Como ya se ha dicho, los materiales preferidos son aquellos de baja higroscopicidad, particularmente los ácidos grasos saturados $C_{14}-C_{18}$.

Según una modalidad preferida de la invención, que incorpora uno o más surfactantes no iónicos específicos para la eliminación de grasas y aceites (que a continuación se describirá), el surfactante o surfactantes no iónicos pueden

servir como auxiliares del procesado, reduciendo con ello e incluso eliminando la necesidad de un auxiliar de procesado adicional.

Ciertos compuestos que por sí mismos son pre-
5 cursores de compuestos peroxi, tales como o-acetoxibenzoato de metilo, polianhídrido poliazelaico de peso molecular 1.000-2.000 y dinitrilo de ácido succínico, tienen las caracte-
rísticas requeridas para utilizarse como auxiliares de proce-
sado y como tales pueden ser usados. Igualmente, las ceras de
10 parafina se pueden utilizar en cantidades menores. Cuando el auxiliar de procesado no tiene ninguna otra función en el producto, tal como un componente surfactante de la mezcla surfac-
tante eliminadora de grasas, su nivel de incorporación será tal que la relación en peso de precursor:auxiliar de procesado
15 sea del orden de 20:1 a 4:3, prefiriéndose éste último valor por razones económicas. Sin embargo, la relación en peso de precursor:auxiliar de procesado puede ser tan baja como de 1:10 cuando el auxiliar de procesado tiene otras propiedades
funcionales, tal como surfactancia. Otra clase de materiales
20 útiles como auxiliar de procesado son las poliacrilamidas de peso molecular superior a 500.000 que consisten en polímeros tixotrópicos solubles en agua que pueden retener agua en estado sólido. El precursor de compuesto peroxi orgánico puede disol-
verse o dispersarse en una muselina acuosa del polímero. La
25 muselina se alimenta entonces a la tela del sustrato y se deposita para impregnar/revestir el sustrato, tras lo cual endurece como un gel sólido, pero soluble en agua. Esta clase particular de materiales es especialmente valiosa para aplicar los precursores de compuestos peroxi orgánicos a sustratos so-
30 lubles en agua, tales como alcoholes polivinílicos que tienden

a perder su solubilidad en agua cuando se exponen a temperaturas elevadas.

5 Como anteriormente se ha indicado, el adyuvante orgánico puede servir como auxiliar de desprendimiento que facilita la liberación de los precursores del sustrato tras la adición del producto a un licor de lavado. En general, los materiales que sirven como auxiliares de procesado son también adecuados como auxiliares del desprendimiento, pero algunos materiales, especialmente ácidos grasos C_{16} - C_{18} y polietilenglicoles de peso molecular 4.000-6.000, son particularmente
10 eficaces cuando se emplean en cantidades tales que la relación en peso de precursores:auxiliar de desprendimiento es del orden de 20:1 a 1:2, particularmente 4:1 a 1:1. Los beneficios aportados por el auxiliar de desprendimiento pueden observarse
15 más claramente en los precursores insolubles en agua tal como diacetato de 2,2-di-(4-hidroxifenil)propano.

Otro tipo de auxiliar de desprendimiento es aquel que se aplica al sustrato bien durante la fabricación o bien antes de la carga del sustrato por el precursor y cualquier otro componente. Los adyuvantes de éste tipo son convencionalmente fluorcarburos o polímeros de silicona aptos para
20 modificar las características superficiales del sustrato, al objeto de facilitar la separación de los componentes activos tras el contacto con agua. Las soluciones de tratamiento fluorcarbonadas identificadas como FC 807 y 808 y suministradas por
25 3M Company, Minneapolis, Minnesota, proporcionan un desprendimiento mejorado cuando se aplican en cantidades tales que la relación en peso de sustrato:sólidos fluorcarbonados es del orden de 500:1 a 50:1, preferiblemente 300:1 aproximadamente.

30 Además de los anteriores componentes opcionales

que son de un valor principal en la incorporación del precursor sobre el sustrato y en la liberación de dicho precursor del sustrato, pueden añadirse, en mezcla con el precursor, ingredientes detergentes distintos a los blanqueantes inorgánicos y compuestos reactivos hacia los precursores. De éste modo, se pueden introducir en el licor de lavado surfactantes, modificadores de la espuma, agentes quelantes, agentes anti-redeposición y de suspensión de suciedad, abrillantadores ópticos, bactericidas, agentes anti-deslustre, materiales enzimáticos, suavizantes para géneros, agentes antiestáticos, perfumes y catalizadores del blanqueo, por medio de los productos aditivos de ésta invención, siempre y cuando se cumplan las limitaciones impuestas por la carga del sustrato.

El surfactante puede ser uno o más de los agentes de superficie activa seleccionados entre las clases aniónicas, no iónicas, zwitteriónicas, anfóteras y catiónicas así como mezclas de las anteriores. Los agentes de superficie activa aniónicos pueden ser de origen natural o sintético; los agentes de superficie activa no iónicos pueden ser del tipo semipolar o del tipo óxido de alquileo; y los surfactantes catiónicos pueden incluir sales amínicas, compuestos de nitrógeno y fósforo cuaternario y compuestos de sulfonio ternario. Ejemplos específicos de cada una de éstas clases de compuestos se describen en la patente USA de Laughlin & Heuring No. 3.929.678 concedida el 30 de diciembre de 1.975, y la cual se incorpora aquí solamente con fines de referencia.

Sin embargo, se ha encontrado que los productos aditivos de lavado preparados de acuerdo con ésta invención, son particularmente adecuados para la incorporación de surfactantes no iónicos útiles para la eliminación de manchas de grasa

5 y aceite. Los surfactantes no iónicos de éste tipo tienden a ser difíciles de incorporar en los detergentes convencionales, en virtud de sus características físicas. El secado por aspersión de los detergentes granulados que contienen surfactantes no iónicos ha dado lugar a problemas con los efluentes gaseosos durante la fabricación, debido a la volatilidad de ciertas fracciones no iónicas y a que los detergentes granulados preparados con los mismos tienden a tener unas propiedades de flujo inferiores a las satisfactorias.

10 La incorporación de tales compuestos no iónicos en los productos aditivos de la invención, permite su utilización en un licor de lavado sin que sea necesario compromiso alguno en la formulación o procesado de un gránulo detergente convencional, obteniéndose una ventaja adicional en el potencial para el pretratamiento de manchas grasas y oleosas por aplicación manual directa del producto aditivo sobre la mancha.

20 Según un aspecto preferido de la invención, el producto aditivo de lavado incorpora por tanto al menos un surfactante no iónico que tiene un valor HLB del orden de 8 a 17, más preferiblemente de 9,5 a 15,5, seleccionado del grupo consistente en productos de condensación de óxido de etileno con una molécula orgánica hidrofóbica que tiene un hidrógeno reactivo.

25 El equilibrio hidrófilo-lipófilo ó HLB es una medida ampliamente aceptada de la polaridad de un surfactante y de su afinidad relativa hacia medios acuosos o hidrocarbonados. Este concepto desarrollado originalmente por W.C.Griffin (J.Soc. Cosmetic Chemist 1, 311, 1949), permite proporcionar
30 valores numéricos a los materiales surfactantes, siendo la

escala tal que la característica de hidrofilia aumenta a medida que lo hace el valor HLB. Para los surfactantes no iónicos que contienen óxido de etileno, el valor HLB se puede expresar como $HLB = E/5$ en donde E es el porcentaje en peso de óxido de etileno en el compuesto.

Las moléculas orgánicas que tienen la hidrofobicidad deseada y un átomo de hidrógeno reactivo, incluyen alcoholes alifáticos primarios y secundarios, C_9-C_{15} , lineales y ramificados, y alquifenoles $C_{12}-C_{18}$.

Ejemplos de surfactantes no iónicos adecuados son:

- alcohol lineal $C_{14}-C_{15}$ (E_7)
- " " $C_{14}-C_{15}$ (E_5)
- " " $C_{12}-C_{13}$ (E_6)
- " " C_9-E_{11} (E_5)
- alcohol ramificado $C_{10}-C_{13}$ (E_4)
- alcohol lineal s- $C_{11}-C_{15}$ (E_5)
- " " s- $C_{11}-C_{15}$ (E_7)
- " " s- $C_{11}-C_{15}$ (E_9)
- ácido graso de coco (E_5)
- ácido graso oleico (E_{10})
- alquil(lineal) C_8 fenol (E_5)
- " " C_8 fenol (E_8)
- " " C_9 fenol (E_6)
- " " C_9 fenol (E_9)
- monooleato de sorbitan (E_5)
- trioleato de sorbitan (E_{20})
- monoestearato de sorbitan (E_4)
- triestearato de sorbitan (E_{20})

Los materiales particularmente preferidos son los etoxilatos de alcoholes primarios de cadena lineal y los de alcoholes primarios de cadena ramificada conteniendo de 7 a 20 grupos óxido de etileno por mol de alcohol, tal como los alcoholes lineales C₁₄-C₁₅ condensados con 7-15 moles de óxido de etileno, y suministrados por Shell Oil Co. con la marca registrada "Neodol" y los alcoholes de cadena ramificada C₁₀-C₁₃ suministrados por Liquichimica SA con la marca registrada "Lial".

La cantidad de la mezcla de surfactante no iónico es tal que la relación en peso surfactante no iónico:sustrato es del orden de 20:1 a 1:5, con preferencia de 10:1 a 1:2 y más preferiblemente de 5:1 a 1:1. En las modalidades preferidas, utilizando sustratos de hoja no tejidos de aproximadamente un área en planta de 625 cm² y un peso base de aproximadamente 3 g/hoja, la carga de surfactante no iónico es del orden de 5 a 15 g/hoja.

Cuando el surfactante no iónico es líquido a temperaturas normales, su incorporación física puede tener lugar de diversas formas. Cuando el sustrato comprende un artículo de espuma reticulada distinto a una hoja, se puede usar la impregnación directa del artículo por el surfactante, bien solo o bien con otros componentes de la formulación, empleando métodos conocidos en la técnica y descritos más detalladamente a continuación. Cuando el sustrato comprende un material no tejido o un artículo de espuma de forma similar a una hoja, es preferible mezclar el surfactante con un material no hidróscópico compatible de mayor punto de fusión, tal como los auxiliares de procesado anteriormente descritos, para proporcionar un sólido céreo en el cual el surfactante está presente en forma de una solución sólida y/o como una fase dispersa.

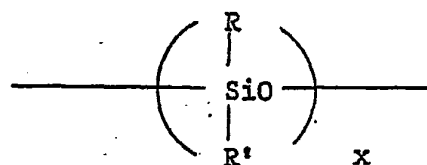
La gama de punto de fusión y la naturaleza cerosa de los poli-
etilenglicoles de peso molecular superior a 4.000, los hace
útiles para esta finalidad, aunque su higroscopicidad bajo
condiciones extremas de humedad conduce a elevados niveles de
5 absorción de humedad en el caso de que se utilicen cantidades
apreciables de dichos glicoles. Otros materiales útiles inclu-
yen las alcanolamidas de ácidos grasos $C_{12}-C_{18}$. Sin embargo,
los materiales preferidos son los ácidos grasos superiores,
particularmente los ácidos grasos saturados $C_{16}-C_{18}$ que se
10 utilizan en una cantidad tal que la relación en peso de ácido
graso a componente no iónico del surfactante es del orden de
1:5 a 4:1, con preferencia de 1:3 a 3:2 y más preferiblemente
de 2:3 a 1:1.

Cuando el surfactante es sólido a temperatura
15 normal, pero funde a una temperatura inferior a unos 100°C ,
con preferencia inferior a unos 80°C , el surfactante puede uti-
lizarse por sí mismo como vehículo para la incorporación de
otros componentes no líquidos en el sustrato. Ejemplos de éste
tipo son los surfactantes que comprenden un compuesto no ióni-
co altamente etoxilado tal como alcohol de sebo (E_{25}) o alco-
20 hol primario $C_{14}-C_{15}$ (E_{15}).

Otros ingredientes opcionales incluyen modifi-
cadores de la espuma que pueden ser del tipo: realizador del
espumado, estabilizador del espumado o supresor del espumado.
25 Ejemplos del primer tipo incluyen las amidas y alcanolamidas
de ácidos grasos $C_{12}-C_{18}$, del segundo tipo los óxidos de
alquil($C_{12}-C_{16}$)di(alquil inferior)amina y del tercer tipo los
ácidos grasos $C_{20}-C_{24}$, ciertos copolímeros de óxido de etileno-
-óxido de propileno tales como la serie "Pluronic" siliconas,
30 mezclas de sílice-silicona, ceras microcristalinas, triazinas
y mezclas de los anteriores.

Aditivos supresores del espumado preferidos se describen en la patente USA No. 3.933.672, concedida el 20 de enero de 1976, Bartolotta et al, e incorporada aquí con fines de referencia, con respecto a un agente de silicona para controlar el espumado. El material de silicona puede representarse por materiales de polisiloxano alquilados tales como aerogeles y xerogeles de sílice y sílices hidrófobas de diversos tipos. El material de silicona se puede describir como un siloxano que tiene la fórmula:

10



en donde x es de 20 a 2.000 aproximadamente y R y R' son cada uno grupos alquilo o arilo, especialmente metilo, etilo, propilo, butilo y fenilo. Los polidimetilsiloxanos (R y R' son metilo) que tienen un peso molecular de 200 a 200.000 aproximadamente y mayor, son todos ellos de utilidad como agentes controladores del espumado. Otros materiales de silicona adecuados en donde los grupos de cadena lateral R y R' son alquilo, arilo o grupos alquil y aril mixtos hidrocarbólicos, exhiben propiedades controladoras de espuma, de utilidad. Ejemplos de ingredientes similares incluyen dietil-, dipropil-, dibutil-, metil-, etil-, fenilmetil-polisiloxanos y similares.

Otros agentes de silicona controladores del espumado de utilidad pueden representarse por una mezcla de un siloxano alquilado, como anteriormente se ha indicado, y sílice sólida. Tales mezclas se preparan por fijación de la silicona a la superficie de la sílice sólida. Un agente de silicona controlador del espumado, preferido, viene representado

por una sílice silanada hidrófoba (más preferiblemente trimetilsilanada) que tiene un tamaño de partícula de 10 a 20 milimicras y un área superficial específica superior a unos 50 m²/g, en mezcla íntimamente con fluido de dimetilsilicona que tiene un peso molecular de 500 a 200.000 aproximadamente, en una relación en peso de silicona a sílice silanada de 19:1 a 1:2 aproximadamente. El agente de silicona supresor del espumado se incorpora ventajosamente de forma liberable en un vehículo soluble en agua o dispersable en agua, impermeable al detergente y prácticamente sin propiedades de superficie activa.

Supresores del espumado particularmente útiles son los supresores del espumado a base de silicona auto-emulsionantes, descritos en la solicitud de patente USA No. de serie 622.303, Gault et al., presentada el 14 de octubre de 1.975 e incorporada aquí con fines de referencia. Un ejemplo de dicho compuesto es el DB-544, suministrado al comercio por Dow Corning, y que consiste en un copolímero de siloxano/glicol.

Dichos modificadores tal y como han sido descritos anteriormente se incorporan a niveles de hasta 5 % aproximadamente, con preferencia de 0,1 a 2 % en peso de la mezcla de surfactantes catiónicos y no iónicos.

Los agentes de quelación que pueden ser incorporados incluyen ácido cítrico, ácidos nitrilotriacético y etilendiaminatetraacético y sus sales, derivados de fosfonatos orgánicos tales como los descritos en Diehl US. patente No. 3.213.030 concedida el 19 de octubre de 1.965, Roy US. patente No. 3.433.021 concedida el 14 de enero de 1.968, Gedge US. patente No. 3.292.121 concedida el 9 de enero de 1.968, Bersworth US. patente No. 2.599.807 concedida el 10 de junio de 1.952, y aditivos detergentes de ácidos carboxílicos tales como los des-

critos en la patente USA No. 3.308.067 de Diehl, concedida el 7 de marzo de 1.967, e incorporándose aquí todas éstas patentes unicamente con fines de referencia. Los agentes de quelación preferidos incluyen ácido nitrilotriacético (NTA), ácido nitrilotrimetilenfosfónico (NTMP), ácido etilendiamina tetrametilenfosfónico (EDTMP) y ácido dietilentriaminapentametilenfosfónico (DETPMP), y los agentes de quelación se incorporan en cantidades tales que la relación en peso de sustrato: agente de quelación sea del orden de 20:1 a 1:5, con preferencia de 5:1 a 1:5 y más preferiblemente de 3:1 a 1:1. Se ha encontrado que ciertos ácidos polibásicos realzan el efecto blanqueante de los peroxiácidos orgánicos producidos cuando los productos de ésta invención se utilizan con las composiciones detergentes convencionales, pudiéndose mencionar como ejemplos de los mismos EDTMP, NTMP y DETPMP. Sin embargo no todos los ácidos polibásicos de quelación son de utilidad a éste respecto, mientras ciertos ácidos polibásicos de pobres características de quelación, especialmente ácido succínico y ácido glutárico, muestran de hecho dicha eficacia.

Como compuestos opcionales se puede incluir una amplia gama de suavizantes y agentes antiestáticos para géneros. Como ejemplo se pueden mencionar los compuestos nitrogenados catiónicos que incluyen las sales de dialquil(C₁₆-C₁₈), dialquil-(C₁-C₄)-amonio cuaternario, sales de imidazolinio y materiales no nitrogenados tales como los ésteres de sorbitan de ácidos grasos C₁₆-C₁₈, y una composición suavizante y antiestática para géneros preferida, adecuada para su incorporación en los productos aditivos de ésta invención, es la descrita en la patente USA No. 3.936.537 concedida el 3 de febrero de 1.976 a R. Baskerville & F.G. Schiro. Los compuestos de éste tipo se des-

criben en la solicitud de patente alemana OLS No. 2.516.104 publicada el 30 de octubre de 1.975 e incorporada aquí únicamente con fines de referencia.

5 Materiales enzimáticos preferidos incluyen las
amilasas disponibles en el comercio y las proteasas neutras y
alcalinas convencionalmente incorporadas en las composiciones
detergentes. Debido a su sensibilidad térmica, éstos materiales
requieren la incorporación a una temperatura ambiente o próxima
a ésta y, por tanto, no es posible la adición a una fusión del
10 precursor y otros aditivos. En consecuencia, los materiales en-
zimáticos se aplican mejor en aquellos procesos que utilizan
la aplicación con disolvente o lechada del precursor al sus-
trato.

15 Los abrillantadores ópticos pueden ser de tipo
aniónico o no iónico y se añaden en niveles de 0,05 a 1 g por
hoja, con preferencia de 0,1 a 0,5 g por hoja. Ejemplos preferi-
dos son los materiales aniónicos suministrados con el nombre
comercial "Tinopal EMS" de Ciba Geigy S.A. y Blankophor MBBN
de Farbenfabriken Bayer AG.

20 Los catalizadores de utilidad en ésta invención
son aquellos que realzan el efecto de la especie blanqueante,
tales como ciertas sales de metales de transición, como se des-
cribe en la patente USA No. 3.532.634 de Wood, incorporada aquí
con fines de referencia.

25 Las composiciones aquí descritas comprenden un
precursor en combinación, liberable con agua con un sustrato
sólido no particulado. Preferiblemente, el sustrato es absor-
bente y el precursor se impregna en el mismo. La aplicación
del precursor se puede realizar de cualquier forma conveniente,
30 conociéndose ya en la técnica muchos métodos para ello. Por

ejemplo, el precursor, en forma líquida, se puede pulverizar sobre el sustrato a medida que éste se fabrica. Cuando el precursor se encuentra en forma líquida, esta puede ser una fusión y es altamente preferible que los precursores fundan a una temperatura por debajo a aquella a la cual se descomponen al calentarse. Cuando el precursor es un sólido a temperatura normal, pueden utilizarse otras formas líquidas tales como soluciones en disolventes orgánicos que se volatilizan después de la aplicación y lechadas o suspensiones del sólido finamente dividido en agua u otros medios líquidos.

Como anteriormente se ha indicado, los blanqueantes peroxi inorgánicos y otros materiales reactivos hacia los precursores de compuestos peroxi orgánicos, se pueden incorporar en los productos aditivos de ésta invención, a condición de que el precursor y el blanqueante estén separados espacialmente entre sí.

En aquellas modalidades en donde el precursor y el blanqueante peroxi inorgánico se incorporan en sitios físicamente separados sobre el mismo sustrato, un método conveniente de aplicación consiste en la deposición de las respectivas fusiones, suspensiones o soluciones como bandas separadas de material sobre el sustrato. Preferiblemente el blanqueante se aplica como una dispersión de partículas sólidas en un auxiliar de procesado en fundido (como anteriormente se ha descrito) a una temperatura de 40 a 60°C. Utilizando ésta técnica, pueden obtenerse relaciones en peso de blanqueante:sustrato de hasta 15:1. Este nivel de carga puede obtenerse con los sustratos celulares pero los sustratos de carácter fibroso están limitados en la práctica a relaciones en peso de 5:1 aproximadamente. Por otra parte, las limitaciones de carga impuestas

por el área superficial del sustrato requeridas para la incorporación del precursor, pueden limitar la cantidad de blanqueante a un valor inferior a 6:1. Igualmente, se puede preveer la separación de las bandas o áreas de producto blanqueante y de las correspondientes bandas o áreas de precursor durante el transporte y/o almacenamiento. Esto se consigue interponiendo capas de material entre las capas de sustrato o produciendo diseños de material depositado que no sean coincidentes tras el apilado de los sustratos.

10 Cuando se impregna el sustrato, se cree que las superficies de los poros o fibras que constituyen el sustrato se revisten así mismo y constituye un aspecto altamente deseable del sustrato el que permita un revestimiento extensivo del precursor de compuesto peroxi. El término "revestimiento" representa la unión de un sustrato a la superficie de otro; el término "impregnación" intenta representar la penetración de toda la estructura del sustrato, tanto interiormente como exteriormente. Un factor que afecta a la capacidad absorbente de un sustrato determinado es su espacio libre. En consecuencia, cuando se aplica un precursor a un sustrato absorbente, el mismo penetra en el espacio libre, por lo que el sustrato se considera impregnado. El espacio libre en un sustrato de baja capacidad absorbente, tal como un papel Kraft o aglutinado de una sola capa, es muy limitado; por consiguiente, dicho sustrato se denomina "denso". De éste modo, y mientras una pequeña porción del precursor penetra en el espacio libre limitado disponible en un sustrato denso, un resto bastante sustancial del precursor no penetra y permanece sobre la superficie del sustrato, de modo que se considera como un revestimiento.

30 Según un método para la fabricación de un sus-

trato tipo hoja impregnado con el precursor, éste último se aplica a papel o género no tejido absorbente mediante un método conocido generalmente como impregnación. El precursor se aplica preferiblemente en forma líquida al sustrato y los precursores que normalmente son sólidos a temperatura ambiente deben primeramente fundirse y/o tratarse con disolventes. Los métodos de fusión del precursor y/o de tratamiento del precursor con un disolvente son ya conocidos y pueden efectuarse fácilmente para proporcionar un sustrato satisfactoriamente tratado.

En éste método, el precursor en forma líquida, se coloca en una artesa que puede calentarse, si es necesario, para mantener a dicho precursor en forma líquida. A continuación se añade, al precursor líquido, cualquier aditivo deseado. Se fija entonces sobre un aparato un rodillo de sustrato absorbente, de modo que pueda desenrollarse libremente. A medida que se desenrolla el sustrato, el mismo hace un recorrido descendente y, ~~sumergiéndose,~~ pasa a través de la artesa que contiene al precursor líquido, a una velocidad suficientemente lenta para permitir una impregnación suficiente. El sustrato absorbente viaja entonces, a la misma velocidad, hacia el interior y a través de un par de rodillos que escurren el exceso de baño líquido. El sustrato impregnado se enfria luego a temperatura ambiente, tras lo cual se puede doblar, cortar o perforar en longitudes uniformes, para emvasarse y/o utilizarse ulteriormente.

Los rodillos usados se parecen a "rodillos escurridores" utilizados por los fabricantes de papel; pueden estar hechos de caucho duro o de acero. Preferiblemente, los rodillos son ajustables de modo que pueda regularse el orificio entre sus respectivas superficies para controlar la cantidad de precursor líquido en el sustrato.

Según una ejecución preferida de la invención, el precursor, en forma líquida, se pulveriza sobre el sustrato absorbente a medida que éste último se desenrolla. El sustrato desenrollado se dispone de modo que deslice por encima de la tobera de pulverización la cual comprende un tubo dispuesto horizontalmente formado con una ranura que se extiende a lo largo de su superficie superior. La lechada fundida de precursor de compuesto peroxi orgánico y cualquier aditivo mezclado en la misma, se fuerza a través de la ranura hasta el sustrato y el exceso de líquido se escurre entonces mediante el empleo de rodillos exprimidores. Se utiliza una temperatura de fusión del orden de 40 a 70°C, con preferencia 45-65°C y el material fundido debe tener una viscosidad inferior a 5.000 cp a 50°C, con preferencia no superior a 500 cp.

Otras variantes incluyen el empleo de rodillos metálicos con "línea de presión" sobre cuyas superficies de ataque o de entrada se pulveriza el precursor, permitiendo ésta variación el tratamiento de papel absorbente, normalmente sobre uno de sus lados solamente, justo antes de pasar entre los rodillos en donde se escurre el líquido en exceso. Esta variante implica adicionalmente el empleo de rodillos metálicos que pueden ser calentados para mantener en fase líquida al precursor. Otro método implica tratar por separado un número deseado de las capas individuales de un papel de capas múltiples y unir a continuación de forma adhesiva las capas con un compuesto adhesivo conocido; esto proporciona una composición que puede tratarse sobre uno de sus lados exteriores, conteniendo aún otras capas diversas, cada una de las cuales se trata en ambos lados.

Según un método preferido para preparar los productos de ésta invención, en el sustrato se aplica una mezcla

del activador fundido y de cualquier material añadido. Con el fin de proporcionar una mezcla que tenga características adecuadas, es decir solidificación en una gama de temperaturas, para dar un sólido céreo en lugar de cristalino, es necesario
5 mezclar ciertos activadores adecuados para los fines de la invención con un agente plastificante o espesante. Para ésta finalidad, los precursores de compuesto peroxi se pueden dividir en tres tipos diferentes, especialmente:

(a) aquellos que son líquidos a temperaturas de hasta 25°C o
10 sólidos que funden entre 25 y 40°C;

(b) sólidos que funden entre 40 y 95°C;

(c) sólidos que funden por encima de 95°C.

En el grupo de sólidos de alto punto de fusión, es preferible que el punto de fusión sea inferior a 150°C, aunque
15 pueden procesarse materiales que tienen puntos de fusión de hasta 250°C en forma de una dispersión en una fusión de otro material. Desde luego, deberá apreciarse que el precursor de compuesto peroxi orgánico no debe descomponerse en ningún grado sustancial a temperaturas por debajo de su punto de fusión.

20 En la siguiente tabla se ofrecen los puntos de fusión de diversos precursores de peroxiácidos adecuados en la presente invención:

MATERIAL	P.F.
N-acetilcaprolactama	Liq
25 N-metildiacetamida	Liq
Anhidrido acético	Liq
Benzoilimidazol	Liq
o-acetoxibenzoato de etilo	Liq
o-acetoxibenzoato de bencilo	25°C

MATERIAL	P.F.
Anhidrido benzóico	40°C
o-acetoxibenzoato de metilo	49°C
p-acetoxiacetofenona	52°C
polianhidrido poliazelaico	55°C
dinitrilo de ácido succínico	55°C
Tetraacetilhexametilendiamina	59°C
2,2-di-(4-hidroxifenil)propano-diacetato	79°C
1-ciclohexil-3-acetilhidantoina	86°C
Tetraacetilmetilendiamina	94°C
o-acetoxibenzoato de fenilo	97°C
N-acetilimidazol	102°C
Diacetildimetilglioxima	112°C
Triacetilguanidina	112°C
ácido o-acetoxibenzóico	135°C
1-fenil-3-acetilhidantoina	147°C
Tetraacetiletilendiamina	148°C
Tetraacetilglicourilo	237°C
Acetilfenolsulfonato sódico	muy alto

Para los precursores líquidos y de bajo punto de fusión de compuestos peroxi, se requiere un adyuvante orgánico soluble o dispersable en agua, de elevado punto de fusión, que tenga una gama de temperaturas en las cuales reblandezca y funda. Este adyuvante sirve para proporcionar una mezcla que tiene las características deseadas de viscosidad/temperatura. Como anteriormente se ha indicado, dicho material debe ser igualmente de

carácter no higroscópico. Ejemplos de tales materiales son polivinilpirrolidona de peso molecular 44.000-700.000 y polianhidrido poliázeláico (por sí mismo un activador) de peso molecular 1.000-2.000 y polietilenglicol de peso molecular superior a 4.000 aproximadamente. Otros materiales que pueden ser usados incluyen ésteres de sorbitán de ácidos grasos de cadena larga tales como ácidos mirístico, esteárico y araquídico y los derivados etoxilados no higroscópicos de alcohol de sebo.

El nivel de utilización del adyuvante de procesado de alto punto de fusión dependerá desde luego del nivel de empleo del precursor de compuesto peroxi, de su punto de fusión y de su solubilidad en el adyuvante. La relación adyuvante:precursor puede ser de 10:1 en peso aunque las restricciones impuestas por el tipo de material de sustrato utilizado pueden limitar la carga permisible sobre el sustrato a un valor inferior a dicha relación.

Los precursores de compuestos peroxi, de alto punto de fusión, requieren un adyuvante que disminuya el punto de fusión de la mezcla a un valor comprendido en la gama deseada, es decir 40-80°C, con preferencia 45-65°C. El adyuvante debe ser no higroscópico y el precursor debe disolverse o formar una dispersión estable en el adyuvante. Resulta muy satisfactoria en la cual parte del precursor se disuelve y el exceso se dispersa como una suspensión. Materiales adecuados para esta función incluyen los mencionados anteriormente junto con ácidos grasos C_{12} - C_{20} y ciertos ésteres de los mismos solubles y dispersables en agua.

Como anteriormente se ha indicado, la relación en peso de adyuvante:precursor puede tener un valor de hasta 10:1 pero puede limitarse a valores inferiores al anterior por las limitaciones impuestas en la carga del sustrato.

Para materiales precursores que funden en la gama óptima, es decir 40-80°C, no es esencial un adyuvante orgánico como auxiliar de procesado en el método preferido de preparación de productos según la invención. Dichos materiales pueden fundirse y aplicarse directamente al sustrato y, realmente, pueden emplearse como vehículos para otros componentes de los productos, tales como agentes quelantes sólidos o surfactantes no iónicos líquidos. Sin embargo, pueden utilizarse todavía los adyuvantes de carácter céreo con el fin de proporcionar solidez al proceso, por ejemplo reduciendo la formación de polvo, para asegurar una rápida velocidad de liberación y disolución del precursor en medios acuosos y/o para modificar las características superficiales del sustrato tratado.

En su empleo, los productos aditivos de esta invención se introducen en el licor de lavado en un punto del proceso de lavado en donde la formación de la especie blanqueante peroxi-orgánica es del máximo valor. En la práctica, se obtienen los resultados óptimos, independientemente del ciclo de lavado empleado, cuando los productos aditivos de la invención se alimentan a la máquina al mismo tiempo que la carga de género. Para aquellas máquinas que incluyen un ciclo de prelavado, se prefiere la adición del producto aditivo al comienzo del ciclo de lavado principal.

La invención se ilustra en los siguientes ejemplos no limitativos, en los cuales las partes y porcentajes se ofrecen en peso a menos que se especifique lo contrario. La referencia hecha a un método de ensayo para evaluar la eficacia de los precursores de compuestos peroxi en la formación de especies blanqueantes peroxi orgánicas es el procedimiento que a continuación se indica.

Ensayo de perhidrólisis del activador

Se añade 1 milimol del precursor de compuesto peroxi* a una solución agitada de 0,9 g de perborato sódico tetrahidratado, 1,25 g de pirofosfato sódico decahidratado, 35 ppm de EDTA y 0,25 g de tetrapropilbenzenosulfonato de sodio en 500 ml de agua destilada mantenida a 25°C mediante un baño de agua en circulación, y se agita mecánicamente.

* Los precursores solubles en agua se pueden añadir directamente. Otros materiales pueden ser pre-disueltos en 10 ml de un disolvente adecuado que no reaccione con la especie presente, por ejemplo 1,4-dioxano. En tales casos, el volumen de agua destilada deberá reducirse a 490 ml.

En el espacio de 20 minutos desde la adición del precursor, se extrae al menos una parte alicuota de 10 ml y cada parte alicuota se añade a una mezcla de hielo-agua destilada y 100 g de agua destilada y 15 ml de ácido acético glacial. Se añaden 0,05 g de yoduro potásico y la mezcla se valora inmediatamente con solución de tiosulfato sódico 0,01 molar utilizando un indicador de yodo ('Iotect' de British Drug Houses Limited) hasta el primer punto final (azul/negro → incoloro). Los precursores que requieren una valoración superior a 2 ml de tiosulfato sódico 0,01M son los materiales preferidos para los fines de ésta invención.

25 EJEMPLO 1

Se fundeo-acetoxibenzoato de metilo (MOAB) (p.f. 49°C) y se mantiene a una temperatura de 60°C. Se prepara una hoja de sustrato de 22,5 cm x 27,5 cm a partir de un rollo de fibras de celulosa regenerada depositadas al azar con un calibre de 3 deniers, aglutinadas con un aglutinante de acetato

de polivinilo (70 % de celulosa, 30 % de sólidos de aglutinante) y que tiene un peso base de 1,9 g/hoja. El sustrato se impregna por inmersión en la fusión y el exceso de precursor se separa pasando la hoja entre un par de rodillos uno de los cuales presenta una superficie de caucho y el otro de acero inoxidable caliente. La hoja se enfria entonces para solidificar el precursor y se pesa, encontrándose una carga de 6 g/hoja, es decir una relación en peso de precursor:sustrato de 3,1:1. La hoja tiene un tacto terso y pudo conformarse en un rollo de 4 cm de diámetro sin dificultad alguna.

Las hojas producidas de acuerdo con el ejemplo anterior se utilizan en un ensayo en el cual se comparan el rendimiento blanqueante de tres productos. Los tres productos son:

- 15 A. Un detergente de lavado granulado, disponible en el comercio, conteniendo 28 % de perborato sódico.
- B. Un producto de lavado blanqueante a baja temperatura "standard" que comprende la formulación A reemplazando 10 % de perborato por 6 % de precursor de compuesto peroxi orgánico disponible en el comercio más 4 % de sulfato sódico.
- 20 C. Formulación A con una hoja del ejemplo 1.

Cada producto se añade a una máquina lavadora conteniendo 1,80 kg de ropa sucia en 30 litros de agua de 18^o Clark de dureza, para dar una concentración del producto de 0,50 %. Sobre esta base, se añaden 9 g del precursor en el producto B en comparación con los 6 g de MOAB en la hoja añadida con el producto C.

Se manchan muestras de algodón blanco y de una mezcla de poliéster-algodón 50/50 con manchas de vino y té

y las muestras manchadas se añaden a las cargas y se lavan con cada formulación a temperaturas de 40°C y 60°C durante 15 y 25 minutos respectivamente. En cada ensayo, las formulaciones B y C proporcionan ambas una eliminación de manchas mejor que la formulación A, y la formulación C no es significativamente diferente a la formulación B.

Este resultado demuestra que un producto aditivo representativo de la invención, cuando se añade a un licor de lavado detergente convencional, proporciona un blanqueo equivalente de una formulación detergente que contiene blanqueante peroxi inorgánico y un precursor blanqueante de peroxi orgánico standard. Por otra parte, éste rendimiento blanqueante se obtiene sin los daños de color en forma de manchas asociados con los productos blanqueantes peroxi orgánicos granulados.

Se obtienen resultados blanqueantes comparables a los suministrados por el producto C anteriormente, cuando se utilizan hojas en las cuales el o-acetoxibenzoato de metilo es reemplazado por anhídrido benzoico, benzoato de fenilo o anhídrido maleico.

EJEMPLO 2

Se prepara una fusión de o-acetoxibenzoato de metilo y se aplica, utilizando la técnica del ejemplo 1, a un sustrato que comprende 100 % de fibras de rayon depositadas al azar, no blanqueadas, de 5,5 deniers, aglomeradas con un aglutinante de acrilato de etilo (Rhoplex HA8) (70 % de fibras, 30 % de aglutinante) para dar un peso base de 1,55 g por hoja de 27,5 x 22,5 cm. Después de separar del sustrato el exceso de material fundido y una vez enfriado, la carga de precursor resulta ser de 3,9 g, es decir una relación en pe-

so de precursor:sustrato de 2,5:1. La hoja tiene un tacto tenso.

Se obtiene un producto satisfactorio cuando el sustrato de fibra de rayon se sustituye por una hoja de espuma de poliuretano hidrófila prepara a partir de "Hydrofoam" (marca registrada), con una densidad de $0,036 \text{ g/cm}^3$ y un recuento celular de 60-80 por 25,4 mm.

EJEMPLO 3

A una temperatura de 70°C , se prepara una fusión que comprende una dispersión de 50 % de ácido o-acetoxibenzóico (punto de fusión 135°C) en 50% de ácido mirístico. La fusión se aplica utilizando la técnica del ejemplo 1 a un sustrato no tejido que comprende 100% de fibras de rayón, depositadas al azar, no blanqueadas, con un denier de 3 y aglomeradas con un aglutinante de acrilato de etilo (Rhoplex HA8) (70% de fibras, 30% de aglutinante) para dar un peso base de 1,6 g/hoja. La carga de la fusión, tras el enfriamiento, resulta ser de 5 g por hoja, proporcionando así una relación de precursor:sustrato de 1,6:1. La hoja tratada era de tacto liso y flexible.

Se obtienen productos con características cuando la fusión comprende una dispersión de 50% de o-acetoxibenzoato de fenilo en 50% de polietilenglicol 6.000; 40% de diacetildimetilgloxima, 60% de polietilenglicol 6.000; 75% de tetraacetilmetilendiamina, 25% de polivinilpirrolidona de peso molecular 700.000; 40% de ácido o-acetoxibenzóico, 60% de ácido mirístico; 30% de tetraacetilglicourilo, 70% de ácido mirístico; 60% de anhídrido ftálico; 40% de polianhidrido poliazelaico de peso molecular 1.500. Se obtienen resultados blanqueantes equivalentes

a los del producto C en el ejemplo 1, cuando las hojas se utilizan en un licor de lavado que contiene un detergente de lavado a base de perborato o percarbonato sódico.

EJEMPLO 4

5 Se prepara una mezcla de 85% de o-acetoxibenzoato de metilo y 15% de polietilenglicol 6.000 y se funde a 60°C. La fusión se bombea a una tobera de extrusión que tiene un orificio ranurado que se extiende de forma horizontal lateralmente bajo una banda en movimiento del material de sustrato del ejemplo
10 2 que se desenrolla a una velocidad de 24 metros/minuto. La fusión se extruye de modo que impregne al material en todo su ancho, favoreciéndose adicionalmente el esparcido del material fundido mediante paso del sustrato tratado a través de un par de rodillos situados inmediatamente aguas abajo de la tobera o
15 boquilla de extrusión. La banda de sustrato tratado se enfría mediante paso sobre rodillos de enfriamiento adicionales antes de recogerse en un carrete de almacenamiento y separarse para su cortado y envasado. La carga conseguida por 619 cm² de área de hoja es de 6,1 g, es decir una relación de precursor:sustrato
20 de 3,3:1.

Se obtiene un producto satisfactorio cuando la carga de precursor se aumenta a 13,2 g, es decir una relación de precursor:sustrato de 8,5:1. Igualmente, se obtiene un producto céreo homogéneo con una fusión de 7 g de peso total, comprendien
25 do una mezcla de 10% de MOAB y 90% de estearato de sorbitán, es decir una relación precursor:sustrato de 1:2,2 y una relación precursor:adyuvante de 1:9. Se obtienen resultados comparables cuando el o-acetoxibenzoato de metilo se sustituye por dinitrilo de ácido succínico, anhídrido maléico o polianhídrido poliazelaí
30 co.

Igualmente, se obtienen productos satisfactorios cuando el monoestearato de sorbitán se sustituye por una mezcla que comprende 60% de alcohol de sebo condensado con 30 moles de óxido de etileno, 20% de cloruro de dimetildiseboamónio y 20% de monoestearato de sorbitán.

EJEMPLO 5

Se sigue el mismo procedimiento del ejemplo 4 salvo que la fusión comprende una mezcla de 86,5 % de o-acetoxibenzoato de metilo y 13,5 % de ácido mirístico. Se obtiene una carga de 6,6 g/619 cm² proporcionando una relación precursor:sustrato de 3,1:1. La banda tiene un tacto céreo liso y es muy flexible.

EJEMPLO 6

Se sigue el procedimiento del ejemplo 5 salvo que la fusión comprende una mezcla de 86,5 % de o-acetoxibenzoato de metilo y 13,5 % de ácido mirístico. Se obtiene una carga de 6,6 g/619 cm² proporcionando una relación precursor:sustrato de 2,6:1 y un producto flexible.

La adición de 0,5 g de ácido succínico a la fusión anterior proporciona un producto que tiene una textura superficial más lisa. La fusión de o-acetoxibenzoato de metilo/ácido mirístico se sustituye por una fusión de 25% de N-acetilcaprolactama, 75% de ácido mirístico (sólido a 40°C) obteniéndose un producto céreo liso con la misma carga de fusión.

EJEMPLO 7

Se sigue el procedimiento del ejemplo 3 excepto que el ácido mirístico se sustituye por una mezcla de partes iguales de monoestearato de sorbitán y polietilenglicol 6.000. Se obtiene un producto laminar flexible liso con una carga de 5 g de fusión por hoja, es decir una relación precursor:sustrato de 1,6:1.

Se obtienen resultados similares cuando las 4,5 partes de ácido mirístico del ejemplo 3 se sustituyen por 4,5 partes de una cera de parafina de punto de fusión 55°C.

EJEMPLO 8

5 Una mezcla consistente en 95% de o-acetoxibenzoato de metilo y 5 % de polivinilpirrolidona de peso molecular 700.000, se funde para dar un líquido con una viscosidad aproximada de 170 centipoises a 60°C. Se añaden 0,1 % en peso de perfume a esta mezcla la cual se mantiene en estado fundido a
10 una temperatura de 60-70°C en un baño electricamente calentado. Se dispone una banda continua de sustrato de modo que un bucle del rodillo pase descendentemente por el mismo y a continuación ascendentemente, al objeto de impregnar la banda, siendo retirada la banda del baño mediante un juego de rodillos recogedores
15 ajustables situados por encima del baño. Uno de los rodillos tiene la superficie de caucho y el otro es de acero inoxidable y se encuentra calentado.

El sustrato comprende una banda no tejida de celulosa regenerada al 100% de fibras de calibre de denier 3, aglutinadas con acetato de polivinilo (70% de fibras, 30% de aglutinante), para dar un peso base de 1,55 g/619 cm². El espesor de
20 la banda es de 0,127 mm.

Con una temperatura de rodillo caliente de 55-70°C y con una velocidad de alimentación de la banda de 1 metro/minuto, se obtiene un producto laminar con una carga de 6 g/619
25 cm², es decir una relación precursor:sustrato de 3,7:1. Tras enfriarse, el producto laminar tiene un tacto liso y flexible.

EJEMPLO 9

Una mezcla de 75 partes de anhídrido benzóico
30 (BAM) punto de fusión 40°C y 25 partes de tetraacetilglicourilo

(TAGU) punto de fusión 237°C, se combina y calienta a 60°C para formar una dispersión fundida en la cual el BAN se forma como una fase continua. La mezcla se pasa entonces a través de un molino coloidal Premier '84' (fabricado por Premier Colloid Mills Ltd., Walton-on-Thames, Surrey, Inglaterra) diseñado para suministrar una corriente de producto que contiene partículas de un tamaño superior a 50 micras, determinado por examen microscópico del producto. La dispersión triturada se alimenta a una artesa formada por la línea de presión de un par de rodillos horizontales accionados, calentados para mantener la dispersión en estado fundido. Un rodillo de 254 mm de ancho de fibras de celulosa regenerada depositadas al azar, de 3 deniers de calibre, aglutinadas con un aglutinante de acetato de polivinilo (70 % de celulosa, 30 % de sólidos aglutinantes) y que tiene un peso base de 1,55 g/625 cm², se impregna mediante su alimentación descendente a través de la fusión hasta el interior de la línea de presión. El paso de la hoja a través de la línea de presión elimina cualquier exceso de mezcla precursora del sustrato, el cual se enfria entonces para solidificar el precursor, se corta en hojas cuadradas de 254 mm y se pesa. Cada hoja resulta tener una carga de 8 g, es decir una relación en peso de precursor:sustrato de 3:1. Las hojas tienen un tacto liso. El producto aditivo para lavado preparado de acuerdo con el procedimiento anterior se ensaya como sigue:

Tres lotes familiares de ropa sucia separados, de 3,60 kg, incluyendo camisas y ropa interior, se lavan a 60°C en 20 litros de agua de 18° H (Ca:Mg = 5:1 molar) usando un detergente comercial que contiene 25 % de blanqueante de perborato sódico a una concentración de 0,7 % en el licor de la-

vado. Cada lote incluye muestras de géneros de color conocidos como sensibles al blanqueo. A uno de los licores de lavado se añade una hoja de producto aditivo como anteriormente se ha descrito, incorporando un segundo licor de lavado una hoja similar que lleva 6 g de BAN solamente, y el tercer licor es un licor de control al cual no se ha añadido ningún producto aditivo.

El examen visual de las muestras de color sensible, lavadas y blanqueadas en seco, proporciona los siguientes resultados, expresados en una escala de 1+10 de diferencia de color con respecto al color de la muestra antes del lavado. En ésta escala:

	10	constituye la decoloración completa
	1	constituye ninguna diferencia de color preceptible
	Control	2
15	Control + 6 grs. BAN	8
	Control + 6 grs.BAN + 2 grs.TAGU	3

Puede observarse que la adición de un precursor de ácido peracético de rápida perhidrólisis reduce considerablemente la tendencia a la pérdida de colores sensibles en el blanqueo cuando se trata con un producto aditivo blanqueante de ácido perbenzoico.

Se obtienen resultados similares si el anhídrido benzoico se sustituye por N-benzoilbencimidazol, N-benzoilimidazol, benzoato de fenilo, benzoato de m-clorofenilo o N,N-dibenzoilnilina.

Se obtienen resultados similares si el tetraacetilglicourilo se sustituye por o-acetoxibenzoato de metilo, tetraacetilmetilendiamina, N-acetilcaprolactama, p-acetoxibencenosulfonato de sodio o diacetildimetilgloxima.

30

EJEMPLO 10

Preparación de 2,2-di(4-hidroxifenil)-propano-diacetato

Se disuelven 228 g (1 mol) de 2,2-di(4-hidroxifenil)propano (Bisfenol A suministrado por Shell Chemical Co., Manchester, Inglaterra) en 1 litro de ácido acético glacial a 20°C. Se añade a la solución 1 ml de ácido sulfúrico al 98% y en un periodo de 30 minutos se añaden lentamente, con agitación, 255 g (2,5 moles) de anhídrido acético. Terminada la adición, el producto se vierte en un exceso de agua y el precipitado resultante se filtra, se lava con agua y se seca. El producto tiene un punto de fusión de 79-80°C y su espectro IR muestra un máximo en una longitud de onda de 1750 cm⁻¹, característico de la agrupación acetilo. La espectroscopía RMN demuestra la presencia de dos grupos acetilo.

El ensayo de perhidrólisis indicado anteriormente se realiza con 0,228 g (1 mmol) del producto anterior, obteniéndose un título de 3,9 ml de tiosulfato sódico 0,1N sobre una muestra tomada 5 minutos después de la adición del precursor a la solución de perborato sódico.

Se mezclan 100 g de diacetato de Bisfenol A, preparado como anteriormente, con 100 g de polietilenglicol 6000 y se calienta a unos 90°C para formar una fusión. Esta se aplica luego a una hoja sustrato de celulosa regenerada con un peso base de 1,65 g usando la técnica del ejemplo 9, para dar una carga de 11 g, es decir una relación precursor/sustrato de 3,33:1.

En el ejemplo anterior, se sustituye el diacetato de Bisfenol A por una mezcla 50:50 de diacetato de bisfenol A y N-benzoilimidazol (p.f. 202°C) la cual se somete, como una dispersión fundida, a trituración en un molino coloidal Premier para dar un tamaño de partícula inferior a 50 micras, antes de la aplicación al sustrato. Se obtiene un producto equivalente.

En el ejemplo anterior se obtienen resultados simi-

lares si el polietilenglicol 6000 se sustituye por ácido esteárico, alcohol de sebo condensado con 25 moles de óxido de etileno o una mezcla de los mismos.

EJEMPLO 11

5

Se prepara una mezcla de 50 partes de tetraaceyiletildiamina (p.f. 148°C), 10 partes de anhídrido benzoico (p.f. 40°C) y 40 partes de ácido esteárico (p.f. 69°C), fundiendo primeramente el ácido esteárico y el anhídrido benzoico entre sí a una temperatura de 75°C y añadiendo luego la TAED. Siguiendo el procedimiento del ejemplo 9, se prepara una hoja producto que tiene una carga de 10 g/625 cm² con una relación precursor:sustrato de 4:1 y con una relación de precursores perbenzoico:peracético de 1:5.

10

EJEMPLO 12

15

La mezcla auxiliar de procesado-precursor del ejemplo 11 se aplica a una hoja de espuma de poliuretano hidrófila con una densidad aproximada de 0,0385 g/cm³ y un recuento celular de 60-80 por cada 25,4 mm lineales (Hydrofoam suministrado por Scott Paper Co., Eddystone, Pennsylvania, USA). La hoja tiene un peso base de 2 g/625 cm² y la relación precursor:sustrato es de 5:1, con una relación de precursores perbenzoico:peracético de 1:5.

20

EJEMPLO 13

25

Una hoja no tejida de 254 mm x 254 mm, que comprende 70% en peso de fibras de celulosa regenerada y 30% de aglutinante de acrilato de etilo, con un peso base de 1,6 g/hoja, se impregna con una mezcla de 5 g de para-acetoxibencenosulfonato de sodio, 1 g de ácido etilendiaminatetrametilenfosfónico y 5 g de ácido láurico, a una temperatura de 55°C, y se añaden los restantes ingredientes para formar una lechada en la cual se

30

sumerge la hoja. La hoja impregnada se pasa entonces entre un juego de rodillos para separar el exceso de mezcla. Se obtiene una carga de 11 g, es decir una relación en peso precursor-sustrato de 3,12:1.

5 Si el para-acetoxibencenosulfonato de sodio se reemplaza por una mezcla 50/50 de anhídrido benzoico y o-acetoxibenzoato de metilo o por tetraacetiletildiamina, diacetato de bisfenol A, 1,3,5-triacetil-2,4,6-triazina, p-acetoxiacetofenona o diacetildimetilgloxima, se obtiene un producto
10 equivalente.

Si el EDTMP se reemplaza por NTMP, ácido succínico o ácido dietilentriaminopentametilfosfónico, se obtienen resultados similares.

EJEMPLO 14

15 Se sigue el procedimiento del ejemplo 13 para proporcionar una mezcla de 5 g de diacetato de bisfenol A, 5 g de polietilenglicol 6000 y 1 g de ácido etilendiaminatetrametilfosfónico sobre una hoja sustrato de celulosa regenerada de 254 mm x 254 mm con un peso base de 1,6 g/hoja. La hoja produc-
20 to tiene una textura lisa y homogénea y es de naturaleza flexible.

EJEMPLO 15

Usando el procedimiento del ejemplo 13 se preparan como sigue los productos aditivos de lavado A y B según la presente invención:

	<u>A</u>		<u>B</u>
EDTMP	1 g	EDTMP	1,5 g
TAED	4 g	TAED	5 g
Acido esteárico	2 g	Acido láurico	3 g

	<u>A</u>		<u>B</u>
5	TAE ₂₅ 2 g	TAE ₂₅ 3 g	
		copolímero de metilviniliter/anhidrido maleico, peso molecular 250.000	1 g
	9 g		13,5 g

	Sustrato:	Sustrato:
10	hoja no tejida de fibra de celulosa regenerada conteniendo 30% en peso de aglutinante de acrilato de etilo. Peso base 1,6 g/625 cm ² .	hoja no tejida de fibra de celulosa regenerada (1,5 denier) conteniendo 30% en peso de aglutinante de acrilato de etilo. Peso base 3,25 g/625 cm ² .

Se prepara en cada caso una fusión del ácido carboxílico y del etoxilato alcohólico y se incorporan en la misma los restantes ingredientes como una dispersión, la cual se aplica luego al sustrato.

15 EJEMPLO 16

Se funden a 70°C, 50 partes de tetraacetilhexametilendiamina (TAHD) y se mezcla con 50 partes de Dobanol (RTM) 45E15 y 10 partes de la sal sódica de ácido etilendiamina-tetrametilen-fosfónico. Esta mezcla se usa para impregnar un sustrato fibroso no tejido empleando el procedimiento del ejemplo 4, para dar un producto aditivo de lavado que tiene la composición:

25	TAHD	5 g
	Dobanol 45E15	5 g
	EDTMP	1 g
	Sustrato	1,58 g

(relación en peso precursor:sustrato 7,1:1)

El sustrato comprende 100% de fibras de rayon depositadas al azar, no blanqueadas, de 5,5 deniers, aglomeradas

con un aglutinante de acrilato de etilo (Rhoplex HA8) (70% de fibras y 30% de aglutinante), para dar un peso base de 1,55 g por 625 cm².

5 Se obtiene un producto similar con un sustrato que comprende 100% de fibras de rayon depositadas al azar, sin blanquear, con un denier de 3 y peso base de 1,6 g/625 cm².

Se obtiene un producto equivalente si el EDTMP se sustituye por ácido dietilentriaminopentametilenfosfónico (DETMP) o ácido nitrilotrimetilenfosfónico (NTMP).

10 EJEMPLO 17

Una hoja no tejida de 305 mm x 254 mm, que comprende una mezcla aglomerada de poliéster/pulpa de madera, suministrada por Chicopee Manufacturing Co., Milltown, New Jersey, USA, con el nombre de código SK 650 WFX 577, que tiene un peso base de 50 g/m², se impregna con una mezcla de 5 g de TAED y 1 g de EDTMP dispersados en una mezcla de 6 g de Dcbanol 45E7 y 6 g de polietilenglicol 6000 usando el método del ejemplo 4. El producto impregnado es suficientemente rígido para ser auto-soportante cuando se soporta horizontalmente de uno de los bordes y tiene un tacto cereo y liso.

20 Se obtiene también un producto satisfactorio cuando el sustrato se sustituye por una hoja de espuma de poliuretano de 229 mm x 102 mm con una densidad de 20 kg/m³, un espesor de 3 mm, siendo la carga de producto por hoja de 18 g.

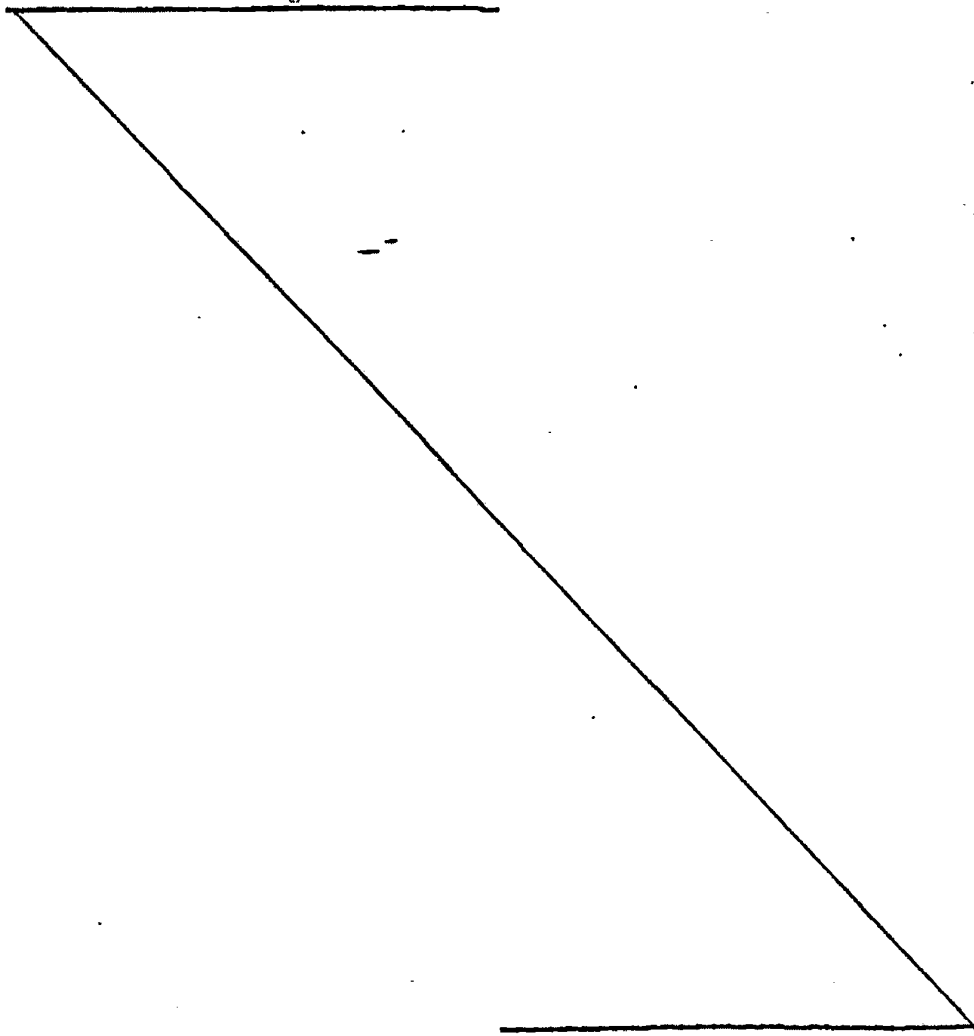
25 Se obtienen resultados similares a los anteriores si el TAED se sustituye por uno cualquiera de los siguientes compuestos: p-acetoxiacetofenona; 1,3,5-triacetil-3,4,6-triazina; diacetildimetilglioxima; diacetato de 2,2-di-(4-hidroxifenil)propano; tetraacetilhexametilendiamina; tetraacetilhidrazina; o-acetoxibenzoato de metilo; tetraacetilglicourilo; ó

30

N-acetilcaprolactama.

Igualmente, se obtienen resultados similares si el polietilenglicol 6000 se sustituye por triestearato de sorbitan.

- 5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento de obtención de un producto aditivo para lavado, compuesto de un sustrato sólido no particulado en combinación, liberable de agua, con un precursor de compuesto peroxi, caracterizado porque comprende las etapas:

(a) formar una masa fluida que comprende al precursor de compuesto peroxi,

(b) tratar el sustrato sólido no particulado con la masa fluida de modo que maximice la superficie en contacto con la masa fluida y

(c) causar la solidificación de la masa fluida para proporcionar una relación en peso de precursor-sustrato del orden de 30:1 a 1:10.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación en peso precursor-sustrato es de 10:1 a 1:10.

3.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la relación en peso de precursor:sustrato es de 8:1 a 1:2.

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el precursor del compuesto peroxi se elige entre compuestos que tienen un rendimiento tal que, en el espacio de 20 minutos de preparar una solución acuosa de 0,002 moles/litro de los mismos, a 25°C, conteniendo perborato sódico a un nivel de 1,8 g/l, pirofosfato sódico a un nivel de 2,5 g/l y EDTA a 35 ppm, 10 ml de la misma libera yodo de una solución acidificada de yoduro potásico a 0°C, de modo que se requieren al menos 2 ml de tiosulfato sódico 0,01M

para su neutralización, empleando un indicador de almidón.

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el precursor del compuesto peroxi orgánico se elige entre anhídridos, ésteres, imidas y oximas.

5 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque la masa fluida comprende un precursor de compuesto peroxi fundido que tiene un punto de fusión de 40 a 95°C.

10 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el precursor de compuesto peroxi se elige entre o-acetoxibenzoato de metilo, tetraacetil-hexametilendiamina-tetraacetil-metilendiamina, p-acetoxiacetofenona y diacetato de 2,2-di-(4-hidroxifenil)propano.

15 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la masa fluida comprende también un auxiliar de procesado orgánico, sustancialmente no higroscópico, que tiene un punto de reblandecimiento superior a unos 40°C, siendo tal la cantidad del auxiliar de procesado que la relación en peso de auxiliar de procesado:sustrato no
20 excede de 20:1.

9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque comprende las etapas de:

25 (a) formar una mezcla de un precursor de compuesto peroxi orgánico que tiene un punto de fusión superior a 95°C con un auxiliar de procesado sólido, orgánico, no higroscópico, que tiene un punto de reblandecimiento inferior a 80°C, siendo la relación en peso del precursor al auxiliar de procesado de 20:1 a 1:3,

(b) calentar dicha mezcla a una temperatura no superior a 80°C, para dar una masa fundida fluida dentro de la cual está el precursor uniformemente dispersado,

5 (c) tratar el sustrato sólido no particulado al objeto de depositar dicha masa fluida sobre el mismo, para proporcionar una relación en peso de auxiliar de procesado:sustrato no superior a 20:1 y

(d) enfriar el sustrato tratado con el fin de solidificar la masa fundida fluida.

10 10.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el precursor de compuesto peroxi orgánico se elige entre acetoxibencenosulfonato de tetraacetil-etilendiamina-tetraacetil-glicouril-sodio, triacetilguanidina y dimetildiacetil-glioxima.

15 11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, caracterizado porque el auxiliar de procesado orgánico se elige entre polivinilpirrolidona de peso molecular 44.000 - 700.000, ácidos grasos C₁₂₋₁₈ y sus ésteres y amidas y polietilenglicoles de peso molecular superior a 4.000.

20 12.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la masa fluida comprende también uno o más componentes funcionales elegidos entre surfactantes, agentes quelantes, agentes modificantes del espumado, agentes anti-redeposición y de suspensión de la suciedad, 25 agentes suavizantes de géneros y antistáticos, enzimas, perfumes, agentes colorantes, abrillantadores ópticos y catalizadores de blanqueo, no siendo superior a 20:1 la relación en peso de cada uno de tales componentes funcionales a dicho sustrato.

13.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque la relación en peso del precursor de compuesto peroxi al peso total de componentes funcionales es del orden de 500:1 a 1:15.

5 14.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque el surfactante comprende un surfactante alcoxilado no iónico que tiene un valor HLB de 8 a 17.

10 15.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque el surfactante alcoxilado no iónico es un etoxilato alcohólico lineal o ramificado C₁₀₋₁₈ que contiene de 7 a 20 grupos óxido de etileno por mol de alcohol.

15 16.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque el agente quelante comprende un ácido polibásico orgánico, presente en una cantidad tal que la relación en peso de agente quelante:sustrato sea de 5:1 a 1:20.

20 17.- Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque el ácido polibásico se elige entre ácido nitrilotrimetileno-fosfónico, ácido etilendiamina tetrametileno-fosfónico, ácido dietilentriamina pentametileno-fosfónico, ácido succínico y ácido glutárico, presente en una cantidad tal que la relación en peso de ácido polibásico:sustrato sea de 1:1 a 1:20.

18.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 17, caracterizado porque el sustrato es una lámina flexible.

25 19.- Procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado porque la lámina flexible es soluble en agua.

20.- Procedimiento según la reivindicación 18, carac-

terizado porque la lámina flexible se forma a partir de un material espumado o fibroso insoluble en agua.

5 21.- Procedimiento según la reivindicación 20, caracterizado porque la lámina flexible es una lámina fibrosa no tejida.

22.- Procedimiento según la reivindicación 21, caracterizado porque la lámina fibrosa comprende un material no tejido del cual al menos una proporción es sintético, aglutinado con un aglutinante insoluble en agua.

10 23.- Procedimiento según la reivindicación 22, caracterizado porque la lámina se forma con aberturas que se extienden entre cada cara de la misma, teniendo de 10 a 18 aberturas por cm^2 y siendo el peso base de la lámina de 40 a 60 g/m^2 .

15 24.- Procedimiento de obtención de un producto aditivo para lavado, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 74 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 1 AGO. 1978
THE PROCTER & GAMBLE COMPANY.

J. M. ...
En la Firma: J. ...