

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

ES

11	NUMERO
21	473.794
22	FECHA DE PRESENTACION
	29.9.78

A1

PATENTE DE INVENCION

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

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
838.901	3.10.77	EE.UU.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07F; C11D	
64 TITULO DE LA INVENCION		
"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA NUEVA COMPOSICION DE BLANQUEO DE PEROXIGENO"		
71 SOLICITANTE (S)		
FMC CORPORATION		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
2000 Market Street, Filadelfia, Pensilvania, 19103, Estados Unidos de América		
72 INVENTOR (ES)		
John Harijs Blumbergs y Fred Richard Scholer		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ		(P.- 70.000)

1 Este invento se refiere a un procedimiento para
preparar composiciones de oxígeno activo. En particular, el
invento se refiere a la preparación de compuestos de peroxi-
5 geno activado, previstos para su aplicación en operaciones
de lavado de ropa.

El empleo de agentes de blanqueo como auxiliares
de lavandería es muy conocido. En efecto, dichos entes se
consideran auxiliares necesarios para la limpieza de los
tejidos actuales que abarcan un amplio espectro de siste-
10 mas de fibras sintéticas, naturales y naturales modifica-
das, diferenciándose cada uno en las características de la-
vado.

Los blanqueadores de lavado de ropa entran gene-
ralmente en una de las dos siguientes categorías; los que li-
15 beran oxígeno activo o peroxígeno y los que liberan cloro ac-
tivo. De las dos, el blanqueador de cloro tiene más tenden-
cia a reaccionar con los diversos componentes de una formu-
lación de lavado detergente que los blanqueadores de peroxi-
geno. Por otra parte, los tejidos tratados con blanqueadores
20 de cloro presentan una pérdida significativa de resistencia
y dependiendo de la frecuencia de blanqueo, la vida útil de
la prenda puede reducirse apreciablemente; con tejidos teñi-
dos, a menudo se degradan los colores. Otra objeción a los
blanqueadores de cloro es su pronunciada tendencia a originar
25 amarilleamiento, particularmente con tejidos sintéticos y tra-
tados con resina. Los blanqueadores de peroxígeno están sus-
tancialmente exentos de dichos efectos secundarios adversos.

A pesar de sus muchas ventajas, los agentes de
blanqueo del tipo que libera oxígeno activo son una clase
30 no óptimamente eficaz hasta que las temperaturas de empleo

23049

**POOR
QUALITY**

exceden de aproximadamente 85°C, generalmente 90°C, o superior. Esta dependencia de la temperatura bastante crítica de los agentes blanqueadores de peroxígeno y especialmente los blanqueadores que son persales tales como perborato de sodio constituye un inconveniente bastante importante puesto que muchas lavadoras domésticas trabajan actualmente a temperaturas del agua menores que aproximadamente 60°C, bastante por debajo de las necesarias para hacer que los agentes de blanqueo tales como los perboratos sean adecuadamente eficaces. Aunque las temperaturas de lavado próximas al punto de ebullición empleadas en Europa y algunos otros países favorece el empleo de blanqueadores de peroxígeno, puede esperarse que dichas temperaturas disminuirán por el interés de la conservación de la energía. Por consiguiente, cuando se desee un grado comparativamente elevado de actividad de blanqueo a temperatura reducida, debe recurrirse a los blanqueadores de cloro a pesar de sus desventajas conocidas, es decir, deterioro de la resistencia del tejido, decoloración del tejido y similares.

En un esfuerzo para desarrollar el potencial completo de los blanqueadores de peroxígeno, dichos materiales han sido el foco de esfuerzos de investigación y desarrollo considerables durante los últimos años. Un resultado de estas investigaciones fue el descubrimiento de que ciertas sustancias, activadores como se les llama generalmente, tienen la capacidad de ampliar el poder de blanqueo de los compuestos de peroxígeno por debajo de aproximadamente 60°C, temperaturas a las que trabajan común o preferiblemente muchas lavadoras domésticas. Aunque el meca-

nismo preciso de la activación del blanqueo de peroxígeno no es conocido, se cree que la interacción de activador-peroxígeno conduce a la formación de una especie intermedia que constituye el ente de blanqueo activo. Hasta cierto punto, entonces, el componente activador-peroxígeno funciona como un sistema precursor por medio del cual es posible la generación en el lugar de especies que proporcionan medios de blanqueo eficaces.

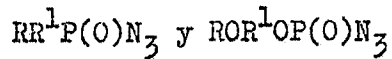
Aunque han sido propuestos y ensayados numerosos compuestos como activadores de blanqueo de peroxígeno, hasta ahora no se ha encontrado ningún candidato satisfactorio. Quizás la principal objeción es el fracaso en proporcionar el grado deseado de actividad de blanqueo dentro de las limitaciones impuestas por la práctica económicamente factible. Así, a menudo es necesario utilizar el compuesto activador en concentraciones inordinariamente demasiado altas con el fin de alcanzar resultados satisfactorios; en otros casos, se encuentra que no es generalmente aplicable un activador dado y por consiguiente sólo puede emplearse ventajosamente junto con tipos específicos y delimitados de agentes de blanqueo de peroxígeno. Otras desventajas que caracterizan muchos de los compuestos activadores considerados hasta ahora incluyen, por ejemplo, las dificultades unidas a su incorporación en composiciones detergentes en polvo que incluyen problemas de estabilidad y corta vida de almacenamiento. Puesto que muchos de los activadores son líquidos en condiciones normales, la mezcla de dichos materiales con los productos sólido no es práctica, al menos en cuanto se refiere a la aplicación doméstica. Por otra parte, las técnicas auxiliares ideadas específicamente con el fin

de facilitar la mezcla del activador y el detergente en polvo en dichos casos son a menudo económicamente prohibitivas, no justificando los resultados obtenidos los costes implicados.

5 Las clases de compuestos que son representativos de activadores de la técnica anterior para blanqueadores de peroxígeno incluyen anhídridos de ácidos carboxílicos descritos en las patentes de EE. UU. 2.284.477, 3.532.634 y 3.298.775; ésteres carboxílicos descritos en la patente
10 de EE. UU. 2.955.905; N-acilnitrobenzenosulfonamidas sustituidas en N descritas en la patente de EE. UU. 3.321.497; N-benzoilsacarina descrita en la patente de EE. UU. 3.886.078; compuestos de N-acilo tales como los descritos en la patente de EE. UU. 3.912.648 y 3.919.102 y cloruros
15 de sulfonilo aromáticos descritos en la publicación de patente japonesa 90980 del 27 de Noviembre de 1973.

Aunque algunos de estos activadores son eficaces en grados variables, existe una necesidad continua de compuestos candidatos de comportamiento y propiedades mejorados.
20

De acuerdo con el procedimiento del presente invento la capacidad de blanqueo de los blanqueadores de peroxígeno aumenta poniéndolos en contacto con un compuesto activador de azida de organofósforo. Se han proporcionado
25 composiciones de blanqueo que contienen dichos componentes que se emplean solos o junto con procedimientos y materiales de lavado convencionales para tratar tejidos ensuciados y/o manchados. Los compuestos activadores de azida de organofósforo antes citados pueden estar representados por las fórmulas siguientes:
30



5. en las que R y R¹, que pueden ser iguales o diferentes, se seleccionan de la clase que consiste en un radical alcohilo de 1 a 18 átomos de carbono y un radical fenilo sustituido, opcionalmente por ejemplo, con alcohol de 1 a 18 átomos de carbono, halógeno; por ejemplo, cloro, bromo o flúor; alcoxilo de 1 a 18 átomos de carbono o un grupo sulfonilizante tal como sulfo o carboxilo.

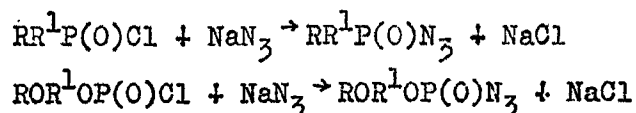
10 Otra condición unida a la caracterización de los activadores del presente invento es que presentan suficiente solubilidad en el sistema de blanqueo con el fin de proporcionar el grado requerido de activación para el agente de blanqueo que libera oxígeno activo.

15 Ejemplos de activadores de azida de organofósforo que entran dentro del ámbito de la fórmula general y adecuados para la práctica del invento son:

20 Fosforazidato de diisopropilo
 Fosforazidato de diisobutilo
 Fosforazidato de di-n-propilo
 Azida dietilfosfínica
 Azida di-n-butilfosfínica
 Azida bencilfenilfosfínica
 25 Azida didecilfosfínica
 Azida bis(p-fluorofenil)fosfínica
 Azida dimesitilfosfínica
 Azida metilpropilfosfínica
 Azida bis(p-metoxifenil)fosfínica
 30 Fosforazidato de difenilo.

Un grupo eficaz de las azidas de organofósforo del presente invento son las azidas de difenilfosfino, fosforazidatos de difenilo y fosforazidatos de difenilo alcohilado inferior.

5 Las azidas de organofósforo del presente invento pertenecen a una clase química conocida, la descripción de la cual está recogida en la bibliografía técnica. En general, se preparan por reacción de azida de sodio con el cloruro de organofósforo requerido de acuerdo con el esquema siguiente:



15 La reacción se lleva a cabo típicamente en presencia de un disolvente orgánico normalmente líquido y relativamente inerte, tal como acetona; se emplean generalmente las temperaturas de reflujo. En la mayor parte de los casos, el producto azida se aísla de la forma conocida comúnmente por filtración y el producto se purifica por destilación a vacío fraccional. En general, los productos se caracterizan comparando sus puntos de ebullición con los valores de la bibliografía, análisis elementales y espectroscopía IR.

25 De acuerdo con el invento, el blanqueo a baja temperatura (es decir por debajo de aproximadamente 60°C) de tejidos manchados y/o ensuciados se efectúa poniéndolos en contacto con una solución que contiene un activador de azida de organofósforo del presente invento y un compuesto que libera oxígeno activo. Los compuestos que liberan oxí-

30

geno activo incluyen compuestos de peroxígeno tales como peróxido de hidrógeno o aquellos compuestos de peroxígeno que liberan peróxido de hidrógeno en medio acuoso. Ejemplos de dichos compuestos de peroxígeno son peróxido de urea, 5 perboratos, percarbonatos, perfosfatos, persulfatos, monopersulfatos de metales alcalinos y similares. Pueden emplearse cuando se deseen combinaciones de dos o más blanqueadores de peroxígeno. Lo mismo ocurre en el caso de los activadores. Aunque son adecuados cualquier número de com- 10 puestos de peroxígeno para llevar a cabo el invento, un compuesto preferido es perborato de sodio tetrahidratado, puesto que es un producto comercial fácilmente disponible. Otra persal adecuada es peróxido - carbonato de sodio.

Se emplean compuestos de peroxígeno suficientes 15 para proporcionar desde aproximadamente 2 partes por millón hasta 2000 partes por millón de oxígeno activo en solución. Para las aplicaciones de blanqueo domésticas, la concentración del oxígeno activo en el agua de lavado es deseable- 20 mente desde aproximadamente 5 hasta 100 partes por millón, preferiblemente de aproximadamente 15 a 60 partes por millón. El perborato de sodio tetrahidratado, el compuesto de peroxígeno preferido, contiene 10,4% de oxígeno activo. La concentración real empleada en una solución de blanqueo 25 dada puede variarse ampliamente, dependiendo del uso deseado de la solución.

La concentración de las azidas de organofósforo en la solución de blanqueo depende en un amplio grado de la concentración del compuesto de peroxígeno que, a su vez, depende del empleo particular para el que se formula una 30 composición dada. Pueden seleccionarse niveles superiores

o inferiores de acuerdo con las necesidades del formulador. Globalmente, se consiguen resultados de blanqueo crecientes cuando están presentes el oxígeno activo del compuesto de peroxígeno y las azidas de organofósforo en una relación molar en el intervalo de aproximadamente 20:1 a 1:3, preferiblemente desde alrededor de 10:1 a 1:1.

La activación de los blanqueadores de peroxígeno se lleva a cabo generalmente en una solución acuosa a un pH desde aproximadamente 6 hasta aproximadamente 12, más preferiblemente 8,0 a 10,5. Puesto que una solución acuosa de persales o perácidos es generalmente ácida, es necesario mantener las condiciones de pH requeridas por medio de agentes tampones. Los agentes tampones adecuados para empleo en el presente invento incluyen cualquier compuesto que no interfiera, que pueda alterar y/o mantener el pH de la solución dentro del intervalo deseado, y la selección de dichos tampones puede realizarse refiriéndose a un texto típico.

Por ejemplo, son útiles fosfatos, carbonatos o bicarbonatos, que tamponan en el intervalo de pH de 6 a 12. Ejemplos de agentes tampones adecuados incluyen bicarbonato de sodio, carbonato de sodio, silicato de sodio, hidrógeno-fosfato disódico, dihidrogenofosfato de sodio. La solución de blanqueo puede también contener un agente detergente cuando se lleva a cabo simultáneamente el blanqueo y lavado del tejido. La concentración del agente detergente es comúnmente alrededor de 0,05% a 0,8% (peso) en el agua de lavado.

Aunque el activador, tampón y compuesto de peroxígeno pueden emplearse individualmente al formular las so

luciones de blanqueo del invento, es generalmente más conveniente preparar una mezcla seca de estos componentes y añadir la composición resultante al agua para producir la solución de blanqueo. Un jabón o detergente orgánico puede incorporarse en la composición dando una solución que tenga tanto propiedades de lavado como de blanqueo. Los detergentes orgánicos adecuados para empleo de acuerdo con el presente invento abarcan un intervalo relativamente amplio de materiales y pueden ser de los tipos aniónico, no iónico, catiónico o anfótero.

Los agentes tensioactivos aniónicos incluyen los compuestos tensioactivos o detergentes que contienen un grupo hidrófobo orgánico y un grupo solubilizante aniónico. Ejemplos típicos de grupos solubilizantes aniónicos son sulfonato, sulfato, carboxilato, fosfonato y fosfato. Ejemplos de detergentes aniónicos adecuados que entran dentro del alcance del invento incluyen los jabones, tales como las sales solubles en agua de ácidos grasos superiores o ácidos de colofonia, tales como los derivados de grasas, aceites, y ceras de origen animal, vegetal o marino, por ejemplo, los jabones sódicos de sebo, grasa, aceite de cacahuate, aceite de tall y sus mezclas; y los detergentes sintéticos sulfatados y sulfonatados, particularmente los que tienen aproximadamente 8 a 26, y preferiblemente alrededor de 12 a 22, átomos de carbono en la molécula.

Como ejemplos de detergentes aniónicos sintéticos adecuados son preferidos los alcohilo superior-sulfonatos mononucleares aromáticos particularmente el tipo LAS tales como los alcohilo superior-benceno-sulfonatos que contienen de 10 a 16 átomos de carbono en el grupo alcohilo,

por ejemplo, las sales de sodio tales como decil, undecil, dodecil (lauril), tridecil, tetradecil, pentadecil, o hexadecil-benceno-sulfonato y los alcoholos superior-tolueno, xileno y fenol-sulfonatos; alcohol-naftalen-sulfonato, diamil-naftalen-sulfonato de amonio y dinonil-naftalen-sulfonato de sodio.

Otros detergentes aniónicos son los olefina-sulfonatos que incluyen alquenos de cadena larga-sulfonatos, hidroxialcano de cadena larga-sulfonatos o mezclas de alquenosulfonatos e hidroxialcanosulfonatos. Estos detergentes de olefina-sulfonato pueden prepararse, de forma conocida, por la reacción de SO_3 con olefinas de cadena larga (de 8-25, preferiblemente 12-21 átomos de carbono) de la fórmula RCH-CHR^1 , en la que R es alcoholo y R^1 es alcoholo o hidrógeno, para producir una mezcla de sultonas y ácidos alquenosulfónicos, mezcla que se trata luego para convertir las sultonas en sulfonatos. Ejemplos de otros detergentes de sulfato o sulfonato son parafina-sulfonatos, tales como los productos de reacción de alfa-olefinas y bisulfitos (por ejemplo, bisulfito de sodio), por ejemplo, parafina primaria-sulfonatos de aproximadamente 10-20, preferiblemente alrededor de 15-20 átomos de carbono; sulfatos de alcoholos superiores; sales de ésteres de α -sulfo-grasos (por ejemplo de aproximadamente 10 a 20 átomos de carbono, tales como α -sulfomiristato o α -sulfoseboato de metilo).

Ejemplos de sulfatos de alcoholos superiores son lauril-sulfato de sodio, alcohol de sebo-sulfato de sodio; aceite carmesí u otros aceites sulfatados, o sulfatos de mono o diglicéridos de ácidos grasos (por ejemplo, mono-

sulfato de monoglicérido esteárico), sulfatos de alcohol-
-poli(etenoxi) éter tales como los sulfatos de los produc-
tos de condensación de óxido de etileno y alcohol lauríli-
co (que tienen generalmente 1 a 5 grupos etenoxi por molé-
5 cula); lauril-sulfonatos u otros alcohol superior-glice-
ril éter-sulfonatos; sulfatos de poli(etenoxi) éter aromá-
ticos tales como los sulfatos de los productos de conden-
sación de óxido de etileno y nonil-fenol (que tienen gene-
ralmente de 1 a 20 grupos de oxietileno por molécula, pre-
10 feriblemente 2-12).

Los detergentes aniónicos adecuados incluyen tam-
bién los acil-sarcosinatos (por ejemplo, lauroil-sarcosina-
to de sodio), el éster de acilo, (por ejemplo, éster del
ácido oleico) de isetionatos, y las acil-N-metil-tauridas
15 (por ejemplo, N-metil-lauril u oleil-taurida de potasio).

Otros compuestos detergentes aniónicos solubles
en agua muy preferidos son las sales de amonio y amonio
sustituido (tal como mono-, di- y trietanolamina), de me-
tal alcalino (tal como sodio y potasio) y de metal alcali-
20 no-térreo (tal como calcio y magnesio) de los alcohol su-
perior-sulfatos, y los sulfatos de monoglicéridos de áci-
dos grasos superiores. La sal particular se seleccionará
de igual modo dependiendo de la formulación particular y
de sus proporciones.

25 Los agentes tensioactivos no iónicos incluyen
los compuestos detergentes o tensioactivos que contiene
un grupo hidrófobo orgánico y un grupo hidrófilo que es
un producto de reacción de un grupo solubilizante tal como
carboxilato, hidroxilo, amido o amino con óxido de etileno
30 o con el producto de polihidratación de él, polietilengli-

-col.

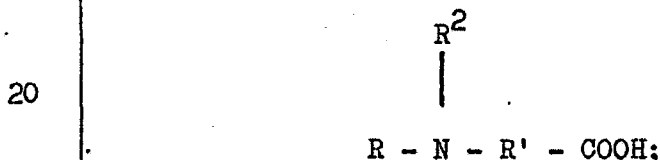
5 Como ejemplos de agentes tensioactivos no iónicos que pueden emplearse pueden citarse los productos de condensación de alcohol-fenoles con óxido de etileno, por ejemplo, el producto de reacción de octil-fenol con aproximadamente 6 a 30 unidades de óxido de etileno; productos de condensación de alcohol-tiofenoles con 10 a 15 unidades de óxido de etileno; productos de condensación de alcoholes grasos superiores tales como alcohol tridecílico con óxido de etileno; aductos de óxido de etileno de monoésteres de alcoholes hexavalentes y sus éteres internos tales como monolaurato de sorbita, monooleato de sorbita y monopalmitato de manita, y los productos de condensación de polipropilenglicol con óxido de etileno.

15 Pueden también emplearse agentes tensioactivos catiónicos. Dichos agentes son los compuestos detergentes tensioactivos que contienen un grupo hidrófobo orgánico y un grupo solubilizante catiónico. Los grupos solubilizantes catiónicos típicos son aminas y grupos cuaternarios.

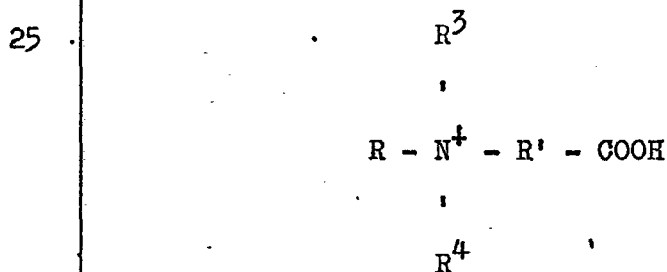
20 Como ejemplos de detergentes catiónicos sintéticos adecuados pueden considerarse las diaminas tales como las del tipo $RNH_2CH_2CH_2NH_2$ en la que R es un grupo de aproximadamente 12 a 22 átomos de carbono, tal como N-2-aminoetil-estearil-amina y N-2-aminoetil-miristil-amina; amidas unidas a aminas tales como las del tipo $R^1CONHCH_2CH_2NH_2$ en las que R es un grupo alcoholo de aproximadamente 9 a 20 átomos de carbono, tal como N-2-amino-etil-estearil-amida y N-amino-etil-miristil-amida; compuestos de amonio cuaternario en los que típicamente uno de los grupos unidos al átomo de nitrógeno son grupos alcoholo que

contienen 1 a 3 átomos de carbono, incluyendo grupos alcohilo de 1 a 3 átomos de carbono que llevan sustituyentes inertes, tales como grupos fenilo, y está presente un anión tal como haluro, acetato, metosulfato y similares. Detergentes de amonio cuaternarios típicos son cloruro de etil-
 5 dimetil-estearil-amonio, cloruro de bencil-dimetil-estearil-amonio, cloruro de bencil-dietil-estearil-amonio, cloruro de trimetil-estearil-amonio, bromuro de trimetil-
 10 cetil-amonio, cloruro de dimetiletil-dilauril-amonio, cloruro de dimetil-propil-miristil-amonio y los metosulfatos y acetatos correspondientes.

Ejemplos de detergentes anfóteros adecuados son los que contienen tanto un grupo aniónico como un grupo ca-
 15 tiónico y un grupo orgánico hidrófobo, que es ventajosamente un radical alifático superior, por ejemplo, de 10 a 20 átomos de carbono. Entre estos están los ácidos N-alcohilo de cadena larga-amino-carboxílicos por ejemplo de la fórmula.



los ácidos N-alcohilo de cadena larga-iminodicarboxílicos (por ejemplo de la fórmula $RN(R'COOH)_2$) y las N-alcohilo de cadena larga-betainas por ejemplo de la fórmula.



30 en la que R es un grupo alcohilo de cadena larga, por ejem

plo de aproximadamente 10-20 átomos de carbono, R' es un radical divalente que une las partes amino y carboxilo de un aminoácido (por ejemplo, un radical alcoholeno de 1-4 átomos de carbono), H es hidrógeno o un metal formador de sales, R² es hidrógeno u otro sustituyente monovalente (por ejemplo, metilo u otro alcohol inferior), y R³ y R⁴ son sustituyentes monovalentes unidos al nitrógeno por enlaces carbono-nitrógeno (por ejemplo, metilo u otro sustituyente alcohol inferior). Ejemplos de detergentes anfóteros específicos son: ácido N-alcohol-beta-aminopropiónico; ácido N-alcohol-beta-iminodipropiónico, y N-alcohol, N,N-dimetil-glicina; el grupo alcohol puede ser, por ejemplo, el derivado de alcohol graso de coco, alcohol laurílico, alcohol miristílico (o una mezcla de laurilo-miristilo), alcohol de sebo hidrogenado, cetílico, estearílico o mezclas de dichos alcoholes. Los ácidos aminopropiónicos e iminodipropiónicos sustituidos se suministran a menudo en forma de sal de sodio u otras sales, que pueden emplearse igualmente en la práctica de este invento. Ejemplos de otros detergentes anfóteros son las imidazolin grasas tales como las preparadas haciendo reaccionar un ácido graso de cadena larga (por ejemplo de 10 a 20 átomos de carbono) con dietilen-triamina y ácidos monohalocarboxílicos que tienen de 2 a 6 átomos de carbono, por ejemplo, 1-coco-5-hidroxi-5-carboximetilimidazolina; betainas que contienen un grupo sulfónico en lugar del grupo carboxílico; betainas en las que el sustituyente de cadena larga está unido al grupo carboxílico sin que intervenga ningún átomo de nitrógeno, por ejemplo, sales internas de ácidos 2-trimetilamino grasos tales como ácido 2-trimetilaminoláurico,

y compuestos de cualquiera de los tipos antes mencionados pero en los que el átomo de nitrógeno está sustituido por fósforo.

Las presentes composiciones contienen opcionalmente un mejorador de la detergencia del tipo añadido comúnmente a las formulaciones detergentes. Los mejoradores útiles del presente invento incluyen cualquiera de las sales mejoradoras solubles en agua inorgánicas y orgánicas convencionales. Los mejoradores de la detergencia inorgánicos útiles en el presente invento incluyen, por ejemplo, sales solubles en agua de fosfatos, pirofosfatos, ortofosfatos, polifosfatos, silicatos, carbonatos, zeolitas, incluyendo naturales y sintéticas y similares. Los mejoradores orgánicos incluyen diversos fosfonatos, polifosfonatos, polihidroxisulfonatos, poliacetatos, carboxilatos, policarboxilatos, succinatos solubles en agua y similares.

Ejemplos específicos de mejoradores de fosfato inorgánicos incluyen tripolifosfatos, fosfatos y hexametafosfatos de sodio y potasio. Los polifosfonatos orgánicos incluyen específicamente, por ejemplo, las sales de sodio y potasio de ácido etano-1-hidroxi-1,1-difosfónico y las sales de sodio y potasio del ácido etano-1,1,2-trifosfónico. Ejemplos de estos y otros compuestos mejoradores de fósforo están descritos en las patentes de EE.UU. 3.159.581, 3.312.030, 3.422.021, 3.422.137, 3.400.176 y 3.400.148. El tripolifosfato de sodio es un mejorador inorgánico soluble en agua especialmente preferido en el presente invento.

Los secuestrantes que no contienen fósforo pueden también seleccionarse para emplearse en el presente

invento como mejoradores de la detergencia.

Ejemplos específicos de ingredientes mejoradores inorgánicos que no contienen fósforo incluyen las sales carbonato, bicarbonato y silicato inorgánicas solubles en agua. Son particularmente útiles en el presente invento los carbonatos, bicarbonatos y silicatos de metales alcalinos, por ejemplo, sodio y potasio.

Los mejoradores orgánicos solubles en agua son también útiles en el presente invento. Por ejemplo, los poliacetatos, carboxilatos, policarboxilatos y polihidroxisulfonatos de metal alcalino, amonio y amonio sustituido son mejoradores útiles en las presentes composiciones y procedimientos. Los ejemplos específicos de las sales mejoradoras de poliacetato y policarboxilato incluyen sales de sodio, potasio, litio, amonio y amonio sustituido de ácido etilendiamintetraacético, ácido nitrilotriacético, ácido oxidisuccínico, ácido melítico, ácidos benceno-policarboxílicos (es decir, penta- y tetra-), ácidos carboximetoxi succínico y ácido cítrico.

Los materiales mejoradores que no contienen fósforo muy preferidos (tanto orgánicos como inorgánicos) del presente invento incluyen carbonato de sodio, bicarbonato de sodio, silicato de sodio, citrato de sodio, oxidisuccinato de sodio, melitato de sodio, nitrilotriacetato de sodio y etilendiamintetraacetato de sodio y sus mezclas.

Otros mejoradores orgánicos preferidos en el presente invento son los mejoradores de policarboxilato descritos en la patente de EE.UU. 3.308.067. Ejemplos de dichos materiales incluyen las sales solubles en agua de homo- y copolímeros de ácidos carboxílicos alifáticos tales

como ácido maleico, ácido itacónico, ácido mesacónico, ácido fumárico, ácido aconítico, ácido citracónico y ácido metilennalónico.

5 Los mejoradores antes citados, particularmente los tipos inorgánicos, pueden funcionar como tampones proporcionando la alcalinidad requerida para la solución de blanqueo. Cuando el mejorador no presenta dicha actividad tampón, puede incorporarse en la formulación una sal que tenga reacción alcalina.

10 Las composiciones de la mezcla seca del invento contienen aproximadamente 0,1 a 50% (peso), preferiblemente 0,5 a 20% (peso) del activador de azida de organofósforo del presente invento. Se apreciará que la concentración de activador dependerá de la concentración del compuesto
15 blanqueador de peroxígeno, que está regido por el grado particular de blanqueo deseado. Se seleccionarán niveles superiores o inferiores dentro del intervalo para satisfacer las necesidades del formulador. En cuanto al agente de blanqueo de peroxígeno, está presente en la concentración de aproximadamente 1 a 75% (peso) de la composición,
20 dependiendo del grado de actividad de blanqueo deseado. Generalmente hablando, se obtiene un blanqueo óptimo cuando las composiciones se formulan con una relación molar de peroxígeno/azida de organofósforo en el intervalo de
25 aproximadamente 20:1 a 1:3, preferiblemente alrededor de 10:1 a alrededor de 1:1. La composición contendrá un agente tampón en cantidad suficiente para mantener un pH de aproximadamente 6 a 12 cuando la composición se disuelve en agua. El agente tampón puede estar constituido por aproximadamente 1% a aproximadamente 95% (peso) de la composi
30

ción de mezcla seca.

Las composiciones de blanqueo activadas del presente invento pueden proporcionarse para usarlas en combinación con un agente detergente o como un detergente reforzado completamente formulado. Dichas composiciones comprenderán desde aproximadamente 5 a 50% del sistema de blanqueo activado, desde aproximadamente 5 a 50% (peso) del agente detergente y opcionalmente desde aproximadamente 1 a 60% (peso) de un mejorador de la detergencia que puede funcionar también como un tampón para proporcionar el intervalo de pH requerido cuando la composición se añade al agua.

Las composiciones del presente invento pueden incluir materiales y vehículos auxiliares para detergentes encontrados comúnmente en las composiciones de lavado y limpieza. Por ejemplo, diversos perfumes, abrillantadores ópticos, cargas, agentes antiapelmazantes, suavizadores de tejido, y similares pueden estar presentes para proporcionar las ventajas usuales ocasionadas por el empleo de dichos materiales en las composiciones detergentes. También pueden mezclarse en seco en las composiciones del presente invento enzimas, especialmente las enzimas proteolíticas y lipolíticas térmicamente estables empleadas en detergentes de lavado de ropa.

Las composiciones de blanqueo de peróxígeno solidas del presente invento se preparan mezclando simplemente los ingredientes. Cuando se prepara la mezcla detergente/blanqueadores, el activador y el peróxígeno pueden mezclarse bien directamente con el compuesto detergente, mejorador y similares, o el peróxígeno y el activador pueden revestirse separada o colectivamente con un material

de revestimiento soluble en agua para evitar una acción prematura del agente de blanqueo. El procedimiento del revestimiento se realiza de acuerdo con los procedimientos conocidos en la técnica que utilizan materiales de revestimiento conocidos. Los materiales de revestimiento adecuados incluyen compuestos tales como sulfato de magnesio hidratado, alcohol polivinílico o similares.

Evaluación de compuestos como activadores de blanqueo

Los compuestos del invento se evaluaron en cuanto a eficacia de activación del blanqueo determinando el aumento en porcentaje de la eliminación de manchas de té (% de EMT) conseguido empleando tanto la fuente de peróxígeno como el activador, comparado con el obtenido por el empleo de solamente la fuente de peróxígeno. Ambos ensayos se realizaron en condiciones de lavado a baja temperatura idénticas. El aumento en el % EMT se denomina $\Delta\%$ de EMT. La evaluación se llevó a cabo en presencia de una formulación detergente y perborato de sodio tetrahidratado como fuente de compuesto de peróxígeno.

Las muestras de algodón y 65% de dacron/35% de algodón manchadas de té de 12,7 x 12,7 cm empleadas en estos ensayos se prepararon como sigue: Para cada 50 muestras, se calentaron 2000 ml de agua corriente hasta ebullición en un vaso de 4 litros. Se realizaron lecturas de reflectancia en cada muestra, empleando un reflectómetro Hunter modelo D-40 antes del manchado. Se añadieron dos bolsas de té de tamaño familiar a cada vaso y se continuó la ebullición durante 5 minutos. A continuación se separa

5

6,5% - Sulfato de alcohol (C₁₆-C₁₈) (tensioactivo aniónico)

1,3% - Polietilenglicol de un peso molecular alrededor de 6.000.

35,4% - Sulfato de sodio

11,0% - Silicato de sodio

8,0% - Humedad.

0,8% - Abrillantador óptico

0,5% - Carboximetilcelulosa.

10

Se añadieron cantidades medidas de perborato de sodio tetrahidratado a cada recipiente proporcionando la cantidad deseada de oxígeno activo (O.A) seguido por una cantidad de compuesto activador dando los niveles de O.A. de blanqueo. En cada serie de ensayos, el activador se excluyó de al menos un recipiente del Terg-O-Tometer. El pH de cada solución se ajustó a aproximadamente 10,0 con una solución de hidróxido de sodio al 5%. El Terg-O-Tometer se hizo trabajar a 100 ciclos por minuto durante 15 o 30 minutos a la temperatura deseada. A continuación se separaron las muestras, se enjuagaron en agua corriente fría y se secaron en una secadora de ropa doméstica. Se realizaron las lecturas de reflectancia en cada muestra y se calculó el porcentaje de eliminación de las manchas de té (%EMT) como sigue:

15

20

25

$$\% \text{ EMT} = \frac{\text{Reflectancia después del blanqueo} - \text{Reflectancia antes del blanqueo}}{(\text{Reflectancia antes del manchado} - \text{Reflectancia antes del blanqueo})} \times 100$$

30

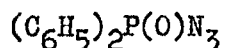
El aumento del % de EMT, denominado Δ % de EMT, se calcu-

l6 restando el % EMT medio en los experimentos en los que estaba solamente presente el perborato, del % de EMT medio obtenido en los experimentos en los que estaban presente tanto el activador como el perborato.

5 A continuación se exponen ejemplos específicos de los activadores del invento.

Ejemplo 1

10 Azida difenilfosfínica

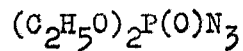


15 Siguiendo el procedimiento de Baldwin y Washburn, J. Org. Chem., 30, 3860 (1965), se agitaron 6,99 g (0,0297 mol) de cloruro de difenilfosfinilo y 2,09 g (0,032 mol) de azida de sodio en 40 ml de acetona anhidra bajo una atmósfera de nitrógeno durante 48 horas. El cloruro de sodio y la azida de sodio sin reaccionar se separaron por filtra-
ción por gravedad y se separó el disolvente de acetona bajo vacío. Se analizó la azida difenilfosfínica bruta en
20 cuanto al contenido de Cl y en todos los casos se encontraron solamente cantidades traza (menos de 0,1%). Se purificó la azida difenilfosfínica incolora por destilación proporcionando 6,31 g (87%) que hervía a 138-140°C/0,05
25 mm; valor de la bibliografía 137-140°C/0,05 mm.

Los resultados de los ensayos de activación del blanqueo con azida de difenilfosfinilo sobre muestras de algodón y 65% de dacron/35% de algodón fueron los siguientes. A niveles de activador de 60 partes por millón el Δ
30 % de EMT a 40°C era 29 y 48, respectivamente.

Ejemplo 2

Dietilfosforazidato



5

Siguiendo el procedimiento de Shioiri, Nimomiya, y Yamada, L. Amer. Chem. Soc., 94, 6203 (1972), se añadieron 5,13 g (0,03 mol) de dietilfosforoclorhidato y 1,95 g (0,03 mol) de azida de sodio a 50 ml de acetonitrilo seco purificado por destilación en hidruro de calcio bajo una atmósfera de nitrógeno. La suspensión se agitó a reflujo durante 1 hora, se enfrió y se filtró por gravedad eliminando el precipitado sólido. Se destiló bajo vacío el disolvente de acetonitrilo. La muestra se aisló por destilación al vacío.

15

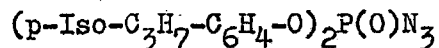
Los resultados de los ensayos de activación del blanqueo con azida de dietilfosforilo sobre muestras de algodón y 65% de Dacron/35% de algodón fueron las siguientes. A niveles de activadores de 60 partes por millón, el Δ % de EMT a 40°C fue 57 y 45, respectivamente.

20

Ejemplo 3

Bis-(p-isopropilfenil)fosforoazidato

25



30

Siguiendo el procedimiento de Shioiri, Nimomiya, y Yamada, J. Amer. Chem. Soc. 94, 6203 (1972), se agitaron 6,00 g (0,03 mol) de bis-(p-isopropilfenil)fosforoclorhidato y 2,145 g (0,033 mol) de azida de sodio en 40 ml

de piridina durante 48 horas. La solución se filtró por gravedad y se destiló bajo vacío proporcionando 4,2 g de producto, p. de eb. 160°C/0,07 mm. El análisis de esta fracción dió lo siguiente: C, 61,01; H, 6,42; N, 11,95. Teórico para $C_{18}H_{22}O_3N_3P$: C, 60,16; H, 6,13; N, 11,70.

Los resultados de los ensayos de activación del blanqueo con el compuesto anterior sobre muestras de algodón y 65% de dacron/35% de algodón fueron los siguientes. A niveles de activadores de 60 partes por millón el Δ % de EMT a 40°C era 29 y 10, respectivamente.

Como demuestran claramente los valores de Δ % de EMT, los compuestos activadores del invento mejoran notablemente el porcentaje de eliminación de las manchas comparados con el compuesto de blanqueo de peroxígeno sólo.

1

REIVINDICACIONES

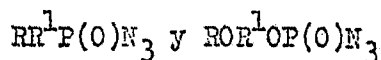
5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Un procedimiento para preparar una nueva composición de blanqueo de peroxígeno que contiene una cantidad eficaz de una azida de organofósforo en calidad de activador de peroxígeno, siendo útil dicha composición para la limpieza o el lavado a baja temperatura de tejidos manchados y/o ensuciados cuando se tratan con una solución acuosa de dicha composición que tiene un pH comprendido entre 6 y 12, caracterizado por las etapas siguientes: A) preparar la azida de organofósforo que tiene las fórmulas siguientes:

20



25

en las que R y R¹, que pueden ser iguales o diferentes, se seleccionan cada uno de la clase que consiste en un radical alcoholo de 1 a 18 átomos de carbono y un radical fenilo sustituido opcionalmente por ejemplo, con alcoholo de 1 a 18 átomos de carbono, halógeno; por ejemplo, cloro, bromo o flúor; alcoxilo de 1 a 18 átomos de carbono o un grupo solubilizante tal como sulfo o carboxilo, formándose dicha azida de organofósforo a través del esquema de reacción siguiente:

30

23049

POOR
QUALITY

1



5

y B) incorporar la azida de organofósforo resultante de la etapa A) en un compuesto de peróxigeno soluble en agua a fin de formar una composición homogénea.

2ª.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque la relación molar de peróxigeno a activador es de 20:1 a 1:3.

10

3ª.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2ª, caracterizado porque el peróxigeno es perborato de sodio tetrahidratado.

15

4ª.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2ª, caracterizado porque la cantidad de peróxigeno es suficiente para proporcionar 2 partes por millón a 2000 partes por millón de oxígeno activo.

20

5ª.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque el activador se selecciona de la clase que consiste en difenilfosfino-azidas, fosforazidatos de difenilo y fosforazidatos de difenilo alcoholados.

25

6ª.- "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA NUEVA COMPOSICION DE BLANQUEO DE PEROXIGENO".

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

30

23049

**POOR
QUALITY**

1

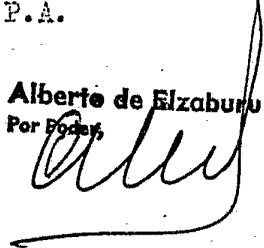
Esta Memoria consta de VEINTISETE hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 26. ABR. 1979

P.A.

5

Alberto de Elizaburu
Por Poder



10

15

20

25

30

23049

VAL

POOR
QUALITY