CH 676410 B5

(19) CONFEDERAZIONE SVIZZERA
UFFICIO FEDERALE DELLA PROPRIETÀ INTELLETTUALE

(11) CH 676410 B5

(51) Int. Cl.[5]: C 11 D 7/60
C 11 D 3/395
D 06 L 3/02
// (C 11 D 3/395, 3:39) (C 11 D 3/395, 3:30)

Brevetto d'invenzione rilasciato per la Svizzera ed il Liechtenstein
Trattato sui brevetti, del 22 dicembre 1978, fra la Svizzera ed il Liechtenstein

(12) FASCICOLO DEL BREVETTO B5

Gli atti tecnici sono conformi all'allegato fascicolo della domanda no 676 410 G

(21) Numero della domanda: 4703/85

(22) Data di deposito: 02.11.1985

(30) Priorità: 01.08.1985 IT 21821/85

(42) Domanda pubblicata il: 31.01.1991

(44) Fascicolo della domanda pubblicato il: 31.01.1991

(24) Brevetto rilasciato il: 31.07.1991

(45) Fascicolo del brevetto pubblicato il: 31.07.1991

(73) Titolare/Titolari:
Ausimont S.p.A., Milano (IT)

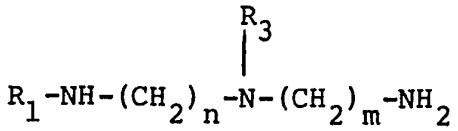
(72) Inventore/Inventori:
Burzio, Fulvio, Milano (IT)
Fantoni, Agostino, Rho (Milano) (IT)

(74) Mandatario:
Dr. Mario Pozzi, Lugano

(54) Composizione granulare contenente perborato attivato.

(57) Composizione granulare contenente perborato attivato o altro per-sale attivato equivalente, in cui:

- la quantità di perborato, espressa come sale tetraidrato, è dal 60 al 99 % in peso e la quantità di attivatore è da 0,5 a 40 % in peso;
- almeno 1'80 % in peso dei granuli ha una dimensione media fra 0,05 e 1 mm;
- oltre al perborato e all'attivatore è presente, come ammorbidente, un composto azotato di formula I o II.



CH 676410 A3

(19) CONFEDERAZIONE SVIZZERA
UFFICIO FEDERALE DELLA PROPRIETÀ INTELLETTUALE

(11) CH 676410 G A3

(51) Int. Cl.[5]: C 11 D 7/60
C 11 D 3/395
D 06 L 3/02
// (C 11 D 3/395, 3:39) (C 11 D 3/395, 3:30)

Domanda di brevetto depositata per la Svizzera ed il Liechtenstein
Trattato sui brevetti, del 22 dicembre 1978, fra la Svizzera ed il Liechtenstein

(12) FASCICOLO DELLA DOMANDA A3

(21) Numero della domanda: 4703/85

(22) Data di deposito: 02.11.1985

(30) Priorità: 01.08.1985 IT 21821/85

(42) Domanda pubblicata il: 31.01.1991

(44) Fascicolo della domanda pubblicato il: 31.01.1991

(71) Richiedente/Richiedenti:
Ausimont S.p.A., Milano (IT)

(72) Inventore/Inventori:
Burzio, Fulvio, Milano (IT)
Fantoni, Agostino, Rho (Milano) (IT)

(74) Mandatario:
Dr. Mario Pozzi, Lugano

(56) Rapporto di ricerca a tergo

(54) Composizione granulare contenente perborato attivato.

(57) Composizione granulare contenente perborato attivato o altro per-sale attivato equivalente, in cui:

- la quantità di perborato, espressa come sale tetraidrato, è dal 60 al 99 % in peso e la quantità di attivatore è da 0,5 a 40 % in peso;
- almeno 1'80 % in peso dei granuli ha una dimensione media fra 0,05 e 1 mm;
- oltre al perborato e all'attivatore è presente, come ammorbidente, un composto azotato di formula I o II.

$$R_1-NH-(CH_2)_n-\underset{\displaystyle R_3}{\underset{|}{N}}-(CH_2)_m-NH_2$$

Bundesamt für geistiges Eigentum
Office fédéral de la propriété intellectuelle
Ufficio federale della proprietà intellectuale

RAPPORT DE RECHERCHE
RECHERCHENBERICHT

Demande de brevet No
Patentgesuch Nr
CH 4703/85

HO 15 113

Catégorie Kategorie Voir au Verso siehe Rückseite	DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes Kennzeichnung des Dokuments, mit Angabe, soweit erforderlich, der massgeblichen Teile	Revendications concernées Betrifft Anspruch Nr.
X	LU-A- 64 100 (PROCTER & GAMBLE) * Seite 8, Zeile 4 - Seite 10, Zeile 31; Patentansprüche *	1-9
A	EP-A-0 137 533 (UNILEVER) * Patentansprüche *	1
A	FR-A-2 364 965 (PROCTER & GAMBLE) * Patentansprüche *	1
A	US-A-4 203 852 (J.R. JOHNSON et al.) * Spalte 2, Zeilen 45-50; Patentansprüche *	1
A	EP-A-0 042 187 (PROCTER & GAMBLE) * Patentansprüche *	1
A	FR-A-2 322 963 (HOECHST) * Patentansprüche *	1

Domaines techniques recherchés
Recherchierte Sachgebiete
(INT. CL[3])
C11D

Date d'achèvement de la recherche/Abschlussdatum der Recherche
02-04-1987

Examinateur OEB/EPA Prüfer

Descrizione

La progressiva diffusione del lavaggio, in macchine lavatrici, a temperatura medio bassa (≤ 60°C), ha posto molti problemi ai formulatori di detergenti che desiderano mantenere il più possibile inalterate le prestazioni dei prodotti; tra questi problemi, il potere sbiancante, di norma sviluppato dal perborato di sodio o altri per-sali, occupa indubbiamente una posizione di rilievo, dato che, come è noto, questi per-sali esplicano completamente la loro azione, nei tempi fissati per il lavaggio a macchina, soltanto a temperature ≥ 80°C.

Uno dei rimedi finora adottati è stato il ricorso a sostanze in grado di «attivare» la capacità sbiancante dei per-sali a temperature più basse, per questo note come «attivatori»; si tratta di sostanze in grado di reagire stechiometricamente, in soluzione, con i per-sali, dando origine a peracidi che hanno una cinetica di ossidazione più rapida di detti per-sali. L'introduzione di queste sostanze nei detersivi per lavatrice ha portato effettivamente ad un miglioramento delle prestazioni sbiancanti a temperature medio-basse; l'incremento è tuttavia modesto e non privo di inconvenienti. Notiamo infatti, ad esempio, che:

– il quantitativo di attivatore è limitato, sia per motivi di spazio formulativo che per motivi tecnici (instabilità del formulato) e di costo; di conseguenza, le prestazioni sono altrettanto limitate, ben lontane dai risultati ottenibili ad alta temperatura e spesso inavvertibili sul piano pratico;
– quando il lavaggio viene effettuato ad alta temperatura, l'attivatore è inutile in quanto non migliora le già ottimali prestazioni del perborato e viene quindi sprecato;
– in genere l'introduzione di attivatori è accompagnata da una contemporanea riduzione nelle aliquote di perborato e quando il detersivo è impiegato nel lavaggio ad alta temperatura si ha una prestazione più scadente.

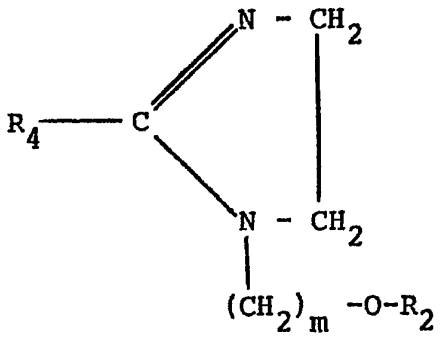
Si è ora trovato che questi aspetti negativi possono essere superati ed altri vantaggi sono conseguibili se il compito di sbiancare a più basse temperature viene affidato ad un particolare additivo supplementare, contenente un ammorbidente, invece che al detersivo vero e proprio.

ILLUSTRAZIONE DELL'INVENZIONE

Nella sua forma più ampia l'invenzione riguarda una composizione granulare contenente perborato attivato o altro per-sale attivato equivalente, in cui:
– la quantità di perborato espressa come sale tetraidrato, è dal 60 al 99% (preferibilmente 80–95%) in peso, e la quantità di agente attivatore è da 0,5 a 40% (preferibilmente 5–20%) in peso;
– almeno l'80% in peso dei granuli ha una dimensione media fra 0,05 e 1 mm;
– oltre al perborato e all'attivatore è presente, come ammorbidente, un composto di formula:

(I)

oppure:



(II)

dove n ed m sono 1, 2 oppure 3, dove R_1, R_2 ed R_3, uguali o diversi tra loro, rappresentano l'idrogeno oppure un gruppo acilico alifatico avente da 10 a 20 atomi C e dove R_4 rappresenta l'idrogeno oppure un gruppo alchilico o alchenilico avente da 10 a 20 atomi C, la quantita di ammorbidente essendo preferibilmente da 1 a 10% e meglio ancora da 2 a 5% in peso.

Caratteristica degli ammorbidenti di cui sopra è la loro insolubilità in acqua, specialmente a pH alcalino.

Vantaggiosamente detta composizione può contenere anche dallo 0,1 all' 1% in peso di uno sbiancante ottico e dallo 0,2 all'1,5% in peso di un enzima proteolitico.

E' noto che i comuni ammorbidenti da dopo-bucato, costituiti da tensioattivi cationici, sono incompatibili con i detergenti tradizionali preposti al lavaggio; è una conferma di ciò il fatto che l'ammorbidente viene sempre ed esclusivamente aggiunto nell'ultimo risciacquo, o comunque dopo che il detergente è stato completamente allontanato. Se questa procedura non venisse seguita, si avrebbe la contemporanea eliminazione dell'effetto ammorbidente e di quello detergente. L'origine di ciò va attribuita alle cariche di segno opposto portate dagli ioni presenti negli ammorbidenti (cationi quaternari ammonici) e nei detergenti (anioni solfonici) che, per reciproca attrazione elettrostatica, darebbero luogo ad addotti insolubili ed inattivi.

Alcune ricerche della Richiedente hanno portato tuttavia all'individuazione di sostanze alternative dotate di potere ammorbidente sui tessuti, a struttura diversa dai tensioattivi cationici, prive di cariche ioniche e pertanto compatibili con i detergenti tradizionali; il loro stato solido a temperatura ambiente e la possibilità di macinarli alla granulometria voluta ne hanno consentito l'introduzione nella composizione secondo l'invenzione.

Come dimostrato dai risultati riportati negli esempi, i lavaggi in lavatrice effettuati con normali detergenti del commercio, ai quali vengono direttamente aggiunte le composizioni secondo il trovato, contenenti ammorbidente, portano, oltre che al miglioramento dell'effetto sbiancante, anche ad un bucato molto morbido. Ciò significa che gli ammorbidenti secondo l'invenzione non solo non interagiscono negativamente con i tensioattivi del detergente, ma resistono ai risciacqui, rimanendo saldamente ancorati alle fibre. Qualora si impieghino le nuove composizioni, contenenti l'ammorbidente, da sole, cioè in assenza di detergente, l'effetto ammorbidente è ancora più marcato. L'impiego di una composizione sbiancante contenente attivatori, e perciò appositamente studiata per il candeggio a temperatura medio-bassa, separata dal detergente e da aggiungere a quest'ultimo prima del lavaggio, offre i seguenti vantaggi:

– possibilità di dosare a piacere l'attivatore in funzione del risultato desiderato e limitazione dell'uso soltanto ai casi dove sia effettivamente necessario ottenere una sbianca efficace a più bassa temperatura;

– nessuno spreco nei lavaggi ad alta temperatura, perchè in questo caso l'additivo non è necessario e si può evitare di usarlo, e possibilità di usare l'additivo anche da solo, quando non sia richiesto un effetto detergente, con un conseguente risparmio di quest' ultimo.

Oltre a ciò un siffatto additivo può trovare un'utile applicazione anche in altre modalità di lavaggio, come per esempio nel bucato a mano, dove a tutt'oggi la sbianca viene effettuata solo saltuariamente, e solo su tessuti bianchi, con ipoclorito. Senza entrare nel merito dei numerosi difetti legati all'ipoclorito, basta sottolineare che il candeggio con ipoclorito è successivo, per noti motivi, ad una precedente fase di lavaggio ad opera di comuni detergenti a base di tensioattivi, separata dalla fase di sbianca da un abbondante risciacquo, mentre l'impiego dell'additivo con attivatore non necessita di alcuna fase addizionale a quella di detersione. L'uso di additivi sbiancanti nel lavaggio della biancheria non è una novità; da molto tempo e in commercio, per esempio, del perborato (o percarbonato) puro, da aggiungere al detersivo sia nel lavaggio a macchina che in quello normale, ma in condizioni critiche di temperatura la sua efficacia è trascurabile, come anche messo in evidenza dagli esempi qui di seguito, che illustrano l'invenzione senza limitarne tuttavia in alcun modo la portata.

MODALITA' COMUNI AGLI ESEMPI 1, 2, 3, 4, 5, 8.

Di fondamentale importanza ai fini della stabilità, dell'omogeneità e delle prestazioni del prodotto sono alcune caratteristiche chimico-fisiche dei componenti, come granulometria, peso specifico, frangibilità, contenuto di umidità, ecc. A titolo di esempio riportiamo qui di seguito tali caratteristiche per alcuni dei componenti impiegati, rimandando agli esempi specifici per la descrizione dei componenti minori. La frangibilità viene determinata secondo le European Laboratory Standard Practice Instructions Nr. 7/17050 del 19 giugno 1971.

Granulometria del perborato di sodio (PBS)	
residuo su maglie di	% (in peso)
0,80 mm	3,8
0,40 mm	54,3
0,20 mm	89,9
0,16 mm	96,3
Titolo in ossigeno attivo = 10,3%	
Peso specifico apparente = 0,77 g/cm^3	
Frangibilità:	
Frazione granulometrica originale	Frazione finale sotto il minimo livello
0,4 mm < Ø < 0,8 mm	13,2% in peso (< 0,4 mm)

Granulometria dell'attivatore (tetraacetil-etilendiammina)	
residuo su maglie di	% (in peso)
1,7 mm	1
1,0 mm	10
0,600 mm	66
0,355 mm	94
0,125 mm	99
Peso specifico apparente = 0,55 g/cm^3;	
Titolo in attivatore (TAED) = 93%;	
Umidità = 1,5% in peso;	
Frangibilità:	
Frazione granulometrica originale	Frazione finale sotto il minimo livello
0,4 mm < Ø < 0,8 mm	22,2% in peso (< 0,4 mm)
Ø > 0,8 mm	32,2% in peso (< 0,8 mm)

I granuli dell'attivatore impiegato (TAED) sono il risultato di un'agglomerazione effettuata sulle particelle più piccole del composto, inizialmente in forma di polvere; considerando l'importanza della dimensione delle particelle costituenti i granuli, ai fini della loro velocità di dissoluzione nel bagno di lavaggio, e quindi del conseguente effetto attivante sul perborato, ne riportiamo qui di seguito la distribuzione granulometrica:

residuo su maglie di	% in peso
0,355 mm	7
0,125 mm	57
0,062 mm	81

Considerando le caratteristiche di stechiometria secondo le quali avviene l'interazione perborato/TAED (o altro attivatore), e quindi l'attivazione del PBS, il massimo rapporto equivalente utile tra PBS e TAED e il rapporto 1:1 (come è noto, ogni molecola di TAED è in grado di reagire con due molecole di PBS) che corrisponde, in termini ponderali, ad una miscela contenente 60% di PBS e 40% di TAED. Risultati inferiori ma ugualmente utili possono essere comunque ottenuti anche con un rapporto PBS/TAED più elevato, cioè in difetto di TAED. Il miglior rapporto costo/prestazione, non vincolante ai fini del trovato, è stato ottenuto per una miscela PBS/TAED = 90/10 in peso, qui di seguito indicata come «PRODOTTO».

Ciò non significa che questa miscela offra le prestazioni più elevate (ottenibili solo con il rapporto stechiometrico), ma piuttosto che è in grado di sviluppare i più alti incrementi di effetto sbiancante al minor costo.

Esempio 1

Prove di sbianca in lavatrice ad alta e a media temperatura vennero effettuate aggiungendo il «prodotto» a comuni detergenti di tipo «heavy-duty»; le modalità di lavaggio erano le seguenti:
LAVATRICE: REX SL 228 T della ditta ZANUSSI
PROGRAMMA A 60°C = Programma E della lavatrice
PROGRAMMA A 90°C = Programma C della lavatrice
DOSAGGIO DETERSIVO = 150 g/lavaggio
DOSAGGIO «PRODOTTO» = 40 g/lavaggio
BIANCHERIA: 3 Kg. di strofinacci di cotone bianchi per lavaggio
PROVINI: 2 pezze 10 x 10 cm di cotone EMPA 114, macchiato in modo standard con vino rosso presso l'Istituto EMPA di San Gallo (Svizzera), per ogni lavaggio.
PROCEDURA: Al termine del programma di lavaggio i provini vennero asciugati e stirati; successivamente se ne determinò il grado di sbianca per riflettometria. I dati in Tabella 1 sono espressi in termini di % di sbianca, intesa come:

$$\frac{A-B}{C-B} \times 100, \text{ dove:}$$

A = grado di bianco (%) del provino lavato;
B = grado di bianco (%) del provino prima del lavaggio;
C = grado di bianco (%) del provino completamente sbiancato.

I gradi di bianco vennero misurati con riflettometro Elrepho Zeiss assumendo MgO = 100% di bianco ed impiegando il filtro N° 6 (λ = 464 nm). I risultati dimostrarono che l'aggiunta di solo perborato a 60°C porta ad incrementi molto modesti del potere detergente e che l'aggiunta del «prodotto» porta invece, a 60°C, ad un incremento più elevato; il grado di sbianca è superiore anche a quello ottenibile con un ottimo detersivo commerciale contenente attivatore (Bio Presto). Anche a 90°C l'aggiunta del «prodotto» porta ai livelli di sbianca più alti, specialmente nei confronti del detergente con attivatore (Bio Presto) e l'impiego del «prodotto» porta ad incrementi di sbianca tanto più marcati quanto minore è la capacità sbiancante del detergente da solo (vedi le prove con DIXAN e con Sole Bianco).

Tabella 1

Formulato provato	Programma di lavaggio a:	
	60°C	90°C
Dixan (Henkel)	63	90
Dixan (Henkel) + PBS	65	94
Dixan (Henkel) + «prodotto»	70	95
Sole Bianco (Panigal)	53	–
Sole Bianco + «prodotto»	69	–
Bio presto con TAED (Lever)	68	85

Esempio 2

Prove di sbianca, tendenti a riprodurre le condizioni di un bucato a mano, vennero condotte secondo le seguenti modalità. In un litro di acqua calda a 50°C vennero sciolti 5 g di un detergente per bucato a mano del tipo «heavy-duty» (Bio Presto, bucato a mano, della ditta Lever) e poi 4 g di «prodotto"; si introdussero quindi (per ogni lavaggio) 2 pezze del cotone macchiato di cui all'esempio 1, e si lasciò raffreddare a riposo, rimestando di tanto in tanto. Al termine, i provini, sciacquati e stirati, vennero sottoposti a misurazione del grado di sbianca, come descritto nell'esempio 1. I dati sono raccolti nella Tabella 2; si può osservare che l'effetto del solo detergente e molto scarso, che l'aggiunta di PBS migliora notevolmente i risultati di sbianca e che l'aggiunta del «prodotto» porta comunque a valori nettamente superiori, specialmente per i lavaggi più brevi.

Tabella 2

Durata del lavaggio	sbianca (%) solo detergente	detergente + PBS	detergente + «prodotto»
1 ora	23	45	64
2 ore	23	49,5	67
4 ore	23	57	74
8 ore	23	60	76,5

Esempio 3

Un ulteriore miglioramento del potere sbiancante del «prodotto» venne ottenuto additivandolo con candeggianti ottici che, come è noto, sono in grado, in opportune condizioni, di dare maggiore brillantezza ai tessuti colorati ed una sensazione di bianco più smagliante a quelli non colorati. Seguendo la procedura descritta nell'esempio 2, per quanto riguarda condizioni, modalità e dosaggi (durata del lavaggio = 4 ore), vennero eseguite delle prove di bucato a mano, utilizzando come agenti sbiancanti sia il «prodotto» da solo che il «prodotto» additivato con diversi candeggianti ottici; le prove vennero condotte su provini di cotone bianchi, esenti da candeggianti ottici. Al termine della prova i provini, sciacquati, asciugati e stirati, vennero sottoposti a misurazione del grado di bianco secondo il metodo delle coordinate di colore, noto come Tristimulus, utilizzando i filtri X, Y, Z ed elaborando i dati numerici secondo le norme del medesimo metodo. Condizione determinante è che il candeggiante ottico sia specifico per il lavaggio a bassa temperatura e che resista agli agenti chimici ossidanti; senza limitare la portata del trovato, venne scelto, a titolo d'esempio, un derivato del 4–4′-distirilbifenile, prodotto dalla Ciba-Geigy e commercializzato come TINOPAL CBS-X, avente la seguente granulometria:

residuo su maglie di	%
0,315 mm	0,8
0,100 mm	77,2
0,050 mm	97,6

Il candeggiante venne introdotto nel «prodotto» per miscelazione; i risultati sono raccolti nella Tabella 3, da cui si può notare che il trattamento con il «prodotto» da solo aumenta il grado di bianco del tessuto in modo puramente marginale e che l'aggiunta di piccole quantita del candeggiante ottico, invece, lo migliora considerevolmente.

Tabella 3

Modalità	Grado di bianco (Tristimulus)
Senza alcun additivo	123
Con aggiunta del «prodotto»	126
Con aggiunta del «prodotto» + Tinopal CBS-X (0,05%)*	145
Con aggiunta del «prodotto» + Tinopal CBS-X (0,1%)*	152
Con aggiunta del «prodotto» + Tinopal CBS-X (0,2%)*	156

* % in peso rispetto al «prodotto».

Esempio 4 (Prove in macchina lavatrice con candeggiante ottico)

Le prove vennero condotte utilizzando come agente sbiancante il «prodotto» additivato, oltre che con Tinopal CBS-X, anche con Tinopal DMS-X, più idoneo per lavaggi ad alta temperatura, seguendo la procedura descritta nell'esempio 1, con le seguenti varianti:
LAVATRICE = CANDY P 9.71
PROGRAMMA A 60°C = programma 4 della lavatrice
PROVINI = come nell'esempio 3
DETERMINAZIONE DEL GRADO DI BIANCO = come nell'esempio 3.

Dati e risultati sono in Tabella 4; come si vede, nelle condizioni di bassa temperatura delle prove, la presenza di un candeggiante ottico adatto alle alte temperature non solo non migliora il risultato, ma riduce leggermente le prestazioni del candeggiante ottico specifico per la bassa temperatura.

Tabella 4

MODALITA'	Grado di bianco (Tristimulus)
"prodotto" + TINOPAL CBS-X (0,1%) *	160
"prodotto" + TINOPAL CBS-X (0,1%) * + TINOPAL DMS-X (0,5%) *	153
"prodotto" + TINOPAL CBS-X (0,06%) * + TINOPAL DMS-X (0,3%) *	154
"prodotto" + TINOPAL CBS-X (0,03%) * + TINOPAL DMS-X (0,15%) *	149
* % in peso rispetto al "prodotto".	

Esempio 5

Al «prodotto» dell'esempio 1 vennero aggiunti dei componenti con effetto ammorbidente sul tessuto lavato; questa caratteristica addizionale fa del trovato un additivo sbiancante completamente nuovo che non trova riscontri simili in altri prodotti in commercio. L'ammorbidente aggiunto (da qui in avanti indicato con la lettera A) aveva una struttura del tipo:

R_1–NH·$(CH_2)_2$ –NH –$(CH_2)_2$–NH_2

dove R_1 = gruppo acilico alifatico con 18 atomi C.

Le prove di potere ammorbidente vennero effettuate lavando in una lavatrice CANDY P 9.71 con programma a 60°C (programma 4) degli asciugamani di spugna di cotone bianchi, provenienti da uno stesso stock di produzione (1 asciugamano + 3 Kg di strofinacci di cotone bianchi come zavorra per ogni lavaggio), utilizzando un detersivo del commercio (Sole Bianco della Panigal) al dosaggio di 150 g/lavaggio, additivato con 40 g di «prodotto» con ammorbidente. Al termine del programma di lavaggio gli asciugamani-provini vennero asciugati, stirati ed esaminati manualmente sul loro grado di morbidezza.

Per confronto venne effettuato anche un lavaggio con lo stesso detergente ma senza «prodotto»; all'ultimo risciacquo venne aggiunto un ammorbidente del commercio (Coccolino concentrato della ditta Lever) alle dosi prescritte (20 g/lavaggio).

Per definire il grado di morbidezza del provino trattato venne stabilito un punteggio arbitrario da 0 a 10 dove 10 rappresenta l'effetto dell'ammorbidente tradizionale e zero è la situazione dell'asciugamano prima della prova.

Per garantire un'uniforme e significativa condizione di partenza dei provini, tutti gli asciugamani nuovi

vennero preventivamente lavati almeno 10 volte consecutive in lavatrice ad alta temperatura con un detergente di tipo «heavy-duty».

Un altro termine di confronto venne introdotto nella sperimentazione utilizzando un nuovo detergente per lavatrice recentemente messo in commercio, dotato di potere ammorbidente e cioè il «Dinamo 2 con ammorbidente» della ditta Colgate-Palmolive. Le prove vennero condotte addizionando al «prodotto» l'ammorbidente di cui sopra, dalla seguente granulometria:

residuo su maglie di	%
0,500 mm	7,2
0,315	38,8
0,100 mm	81,6
0,050 mm	94,6

I risultati, riportati nella Tabella 5, mostrano che utilizzando il «prodotto» opportunamente additivato con gli ammorbidenti oggetto del trovato, si possono ottenere, nella sola fase di lavaggio, senza cioè operazioni aggiuntive, dei risultati di morbidezza (oltrechè di sbianca) confrontabili con quelli di un ammorbidente di natura cationica del commercio (specialmente quando nel bagno di lavaggio la concentrazione di A e del cationico del Coccolino sono simili, come nella prova 7) e nettamente superiori a quelli di un detergente con ammorbidente in corporato.

Tabella 5

N° prova	Prodotti impiegati	Grado di morbidezza
1	Nessuno (prova in bianco)	0
2	Sole Bianco + Coccolino	10
3	Sole Bianco + («prodotto» + 1% A) (*)	2
4	Sole Bianco + («prodotto» + 2% A) (*)	6
5	Sole Bianco + («prodotto» + 3% A) (*)	7
6	Sole Bianco + («prodotto» + 4% A) (*)	8
7	Sole Bianco + («prodotto» + 5% A) (*)	8
8	Dinamo 2 con ammorbidente	2

(*) % in peso, riferita al «prodotto».

Esempio 6

Questa prova venne eseguita in presenza di un enzima proteolitico, in forma granulare, avente la seguente distribuzione granulometrica:

residuo su maglie di	%
0,8 mm	8,2
0,5 mm	98,6
0,2 mm	100

La formulazione sbiancante aveva la seguente composizione ponderale (composizione I):

Perborato di sodio tetraidrato	90 parti
TAED (al 93% di titolo)	10 parti
Candeggiante ottico Tinopal CBS-X	0,2 parti
Enzima proteolitico (Esperase della ditta Novo Enzymes)	1 parti

I risultati sono riportati in Tabella 6 e si riferiscono a prove a 60°C condotte nella lavatrice di cui all'esempio 1 (programma E), aggiungendo a 150 g di detergente commerciale per lavatrice heavy-duty (Sole Bianco della ditta Panigal), 40 g di detta formulazione sbiancante. Oltre a 3 Kg di zavorra, costituita da strofinacci di cotone bianchi (per ogni lavaggio), vennero introdotti provini 10 × 10 cm di cotone

sporcati in modo standard presso l'Istituto EMPA di San Gallo (CH) con sporchi di varia natura, come elencato nella Tabella 6. Per confronto, una serie di lavaggi venne effettuata aggiungendo a Sole Bianco la composizione sbiancante precedentemente definita come «prodotto».

I dati che esprimono le percentuali di detergenza o di sbianca, calcolate come descritto nell'esempio 1, dimostrano che l'aggiunta di un additivo sbiancante, studiato per la bassa temperatura, come è appunto il «prodotto», migliora notevolmente le prestazioni del solo detergente non soltanto sugli sporchi ossidabili come il vino rosso ma, sorprendentemente, anche sugli sporchi tradizionalmente considerati non ossidabili come, per esempio, sangue o cacao. Essi dimostrano inoltre che l'arricchimento del «prodotto» con gli opportuni componenti descritti porta a risultati ancora più elevati e completi.

Tabella 6

Tipo di sporco	Sbianca (%)		
	Solo detergente	Detergente + «prodotto»	Detergente + composizione (I)
Cotone bianco non sporcato	87	88	89
EMPA 101 (tipo collo di camicia)	46	48	48,5
sangue	52	54	57
cacao	49	52	56
vino rosso	53	69	70

Esempio 7

La stabilità allo stoccaggio della composizione sbiancante oggetto del presente trovato è superiore a quella di formulati detergenti per lavatrice contenenti attivatori ed anche a quella di formulati detergenti che non li contengono, nonostante che per la composizione sbiancante le condizioni di stabilità siano più critiche a causa del più frequente contatto tra persale e attivatore; la stabilità venne determinata seguendo per circa 30 giorni il titolo di persale residuo delle formulazioni, introdotte in scatole per detergenti del formato E2 (500 g di polvere per scatola), poi sigillate e tenute in stufa termoigrostatica a 40°C e al 55% di umidità relativa. La composizione ponderale dell'additivo sbiancante provato era la seguente (composizione II):

perborato di sodio tetraidrato	90 parti
TAED (al 93% di titolo)	10 parti
ammorbidente (composto A dell'esempio 5)	5 parti
candeggiante ottico Tinopal CBS-X	0,25 parti
enzima proteolitico	0,5 parti

I dati di stabilità, espressi come percentuale di perborato residuo rispetto a quello iniziale, sono raccolti nella Tabella 7.

Tabella 7

Formulazioni	Tempo di stoccaggio (giorni)			
	7	14	21	28
Composizione sbiancante (II)	98,7	97,8	91,9	85
Dixan (Henkel)	94,5	85,3	78,2	74,2
Bio Presto con TAED (Lever)	95	94	80	71,7

Esempio 8

L'importanza della granulometria dei singoli componenti della composizione sbiancante oggetto del trovato è messa in evidenza dai valori in Tabella 8, che si riferiscono a risultati ottenuti in prove di bucato a mano a 50°C iniziali, secondo la procedura dell'esempio 2, su provini sporcati con vino rosso, utilizzando come agenti sbiancanti due miscele di perborato di sodio tetraidrato e TAED con la stessa composizione

percentuale / PBS = 90%; TAED (al 93% di titolo) = 10% / e con la stessa purezza dei componenti, ma differenti per la granulometria del PBS.

residuo su maglie di	PBS nella composizione A	PBS nella composizione B
0,80 mm	3,8%	86,0%
0,40 mm	54,3%	98,5%
0,20 mm	89,9%	99,6%
0,16 mm	96,3%	99,7%

Tabella 8

Durata del lavaggio (ore)	Sbianca (%)	
	Composizione sbiancante A	Composizione sbiancante B
1	64	54,5
2	67	57,5
4	74	59
8	76,5	67

Esempio 9 (Prove su lana).

La composizione oggetto del trovato può essere impiegata anche come sbiancante per tessuti di lana in sostituzione dei noti prodotti in commercio a base di ditionito. Rispetto a questi ultimi, una composizione a base di perborato attivato, offre i seguenti vantaggi:
- assenza di cattivi odori durante il trattamento e applicabilità anche su capi colorati;
- compatibilità con tutti i tipi di detergenti tradizionali;
- nessuna necessità, quindi, di fasi di lavaggio aggiuntive e separate.

Per quanto riguarda l'eliminazione dell'ingiallimento della lana, dovuto al riaffioramento del colore originale della fibra al susseguirsi dei lavaggi, possono essere ottenuti, infatti, risultati analoghi ai prodotti a base di ditionito.

Qui di seguito (Tabella 9) sono riportati i risultati ottenuti su provini di lana vergine bianca per trattamento con la seguente composizione sbiancante a base di perborato attivato (composizione III):

perborato di sodio tetraidrato	90 parti in peso
TAED (al 93% di titolo)	10 parti in peso
Candeggiante ottico (Tinopal SWN concentrato)	0,5 parti in peso

La granulometria del Tinopal SWN concentrato e la seguente:

residuo su maglie di	%
0,500 mm	0,5
0,315 mm	4,5
0,100 mm	38
0,050 mm	86

Tabella 9

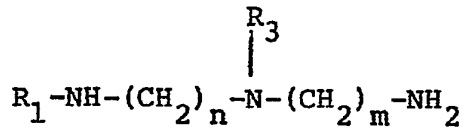
Formulazione	grado di bianco (%)
Composizione (III)	71,9

I risultati riportati vennero ottenuti in prove di lavaggio tipo bucato a mano con una temperatura iniziale di 40°C su pezze di lana di 20 x 5 cm, aventi un grado di bianco iniziale di 68, immerse in un litro di solu-

zione contenente 4 g di composizione (III). Per la determinazione del grado di bianco (%) sulle pezze sciacquate ed asciugate venne seguito il metodo dell'esempio 1.

Rivendicazioni

1. Composizione granulare, contenente perborato attivato, in cui:
– la quantità di perborato, espressa come sale tetraidrato, è dal 60 al 99% in peso, la quantità di agente attivatore essendo da 0,5 a 40% in peso;
– almeno l'80% in peso dei granuli ha una dimensione media fra 0,05 e 1 mm;
– oltre al perborato e all'attivatore è presente, come ammorbidente, un composto di formula:



dove n ed m sono 1, 2 oppure 3 e dove R_1 ed R_3, uguali o diversi tra loro, rappresentando l'idrogeno oppure un gruppo acilico alifatico, avente da 10 a 20 atomi C.

2. Composizione secondo la rivendicazione 1, in cui la quantità di ammorbidente è da 1 a 10% in peso.

3. Composizione secondo la rivendicazione 1, contenente dallo 0,1 al 3% in peso di uno sbiancante ottico adatto per temperature ≤ 60°C.

4. Composizione secondo la rivendicazione 1, contenente dallo 0,2 all'1,5% in peso di un enzima proteolitico.

5. Composizione secondo la rivendicazione 1, in cui:
a) la quantità di perborato come tetraidrato è da 80 a 95% in peso e la quantità di attivatore è da 5 a 20% in peso;
b) la quantità di ammorbidente è da 2 a 5% in peso e la formula dell'ammorbidente è la seguente:

R_1–NH–$(CH_2)_2$–NH–$(CH_2)_2$–NH_2

–R_1 = gruppo acilico alifatico avente 16–18 atomi C;
c) è presente uno sbiancante ottico, in quantità da 0,1 a 1% in peso.
d) è presente un enzima proteolitico, in quantità da 0,2 a 1,5% in peso.

6. Impiego della composizione secondo la rivendicazione 1, per lavare materiali tessili bianchi o colorati, a temperature uguali o inferiori a 60°C, il lavaggio essendo eseguito in presenza di un detergente a base di tensioattivi e builders.

7. Impiego secondo la rivendicazione 6, in cui i materiali tessili sono tessuti di cotone o di altra fibra cellulosica, oppure tessuti misti contenenti fibre cellulosiche.

8. Impiego secondo la rivendicazione 6, in cui i materiali tessili sono tessuti di lana o tessuti misti contenenti lana.