



PATENTE DE INVENCION

275503

Your Case 623.

Memoria Descriptiva

sobre:

" Procedimiento de obtención de productos detergentes ".

=====

Solicitante:

THE PROCTER & GAMBLE COMPANY, entidad norteamericana,
residente en 301 East Sixth Street, Cincinnati, Ohio,
EE. UU. de A.

=====

Este invento se refiere a nuevos deter-
gentes de óxidos de fosfinas terciarias y a composi-
ciones detergentes que los contengan.

En el perfeccionamiento constante de los
5. compuestos detergentes orgánicos, se ha comprobado



275503

- que son de gran importancia determinadas características, que comprenden la resistencia a los ingredientes que comunican dureza al agua, un grado elevado de detergencia, y la capacidad de solubilización de los jabones de agua dura, tal como el jabón cálcico. Aunque son bastantes los detergentes orgánicos que poseen estas características, los compuestos detergentes que gozan de otras, adicionales, tienen un campo de aplicación más amplio.
- 5.
10. La estabilidad térmica es una propiedad muy deseable, que falta en muchos detergentes. Esta estabilidad es muy conveniente cuando los detergentes se someten al calor durante el empleo o el tratamiento, tal como, por ejemplo, el secar por pulverización, composiciones detergentes granulares.
- 15.
- En los compuestos detergentes orgánicos, es también conveniente un grado de actividad bacteriostática.
20. La resistencia a la hidrólisis, en determinadas condiciones, es asimismo, deseable.
- Otra ventajosa propiedad de un detergente orgánico, es un grado reducido de higroscopicidad. Cuando los detergentes higroscópicos se utilizan en forma de barras o granular, empeoran estos productos. Las barras se ablandan y se hacen pegajosas, y los granulos tienden a aglomerarse y pierden sus características de movimiento libre y disolución rápida.
- 25.
30. Un objeto principal de este invento,



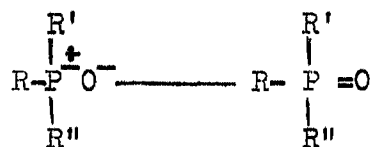
275503

- es proporcionar detergentes orgánicos y composiciones sólidas de los mismos, que posean excelentes características de detergencia y solubilización de los jabones alcalino-térreos, así como de
5. resistencia a la hidrólisis, resistencia a la formación de sales insolubles en el agua, con el calcio y el magnesio, y una gran actividad bacteriostática.
- Otro objeto consiste en proporcionar
10. detergentes y composiciones preferidas que tengan estas características y posean además una elevada estabilidad térmica y, en el caso de detergentes y composiciones muy preferidos, un grado reducido de higroscopicidad.
15. Otro objeto es proporcionar composiciones detergentes dotadas de las características anteriores y además de un grado elevado de detergencia en el agua fría. Estas características de detergencia son especialmente convenientes en las
20. zonas donde el agua caliente no se halla fácilmente disponible, y al lavar las telas tales como lana y materiales resistentes al arrugado, que pueden efectuarse perjudicialmente por el agua caliente.
25. Se comprobó que estos y otros objetos se realizaron con una nueva clase de óxidos de fosfinas terciarias que posean la estructura indicada a continuación, y con composiciones detergentes que contengan dichos compuestos como mas adelante se describe con
30. mayor detalle.

275503



Los óxidos de fosfinas de este invento, son probablemente "híbridos de resonancia cuyas formas 'canónicas' son las siguientes "



- En las fórmulas anteriores, R es un radical alquilo, alkenilo o monohidroxiálquilo, que varíe entre 10 y 18 átomos de carbono en la longitud de la cadena, y R' y R'' son, cada uno, grupos alquilo o monohidroxiálquilo, que contengan de 1 a 3 átomos de carbono. La clase de compuestos descrita anteriormente, se indicará a continuación, más sencillamente por $\text{RR}'\text{R}''\text{P} \rightarrow \text{O}$.
5. radical alquilo, alkenilo o monohidroxiálquilo, que varíe entre 10 y 18 átomos de carbono en la longitud de la cadena, y R' y R'' son, cada uno, grupos alquilo o monohidroxiálquilo, que contengan de 1 a 3 átomos de carbono. La clase de compuestos descrita anteriormente, se indicará a continuación, más sencillamente por $\text{RR}'\text{R}''\text{P} \rightarrow \text{O}$.

- Los ejemplos de los compuestos de este invento, son: óxido de dodecil dimetil fosfina, óxido de tetradecil dimetil fosfina, óxido de tetradecil metil etil fosfina, óxido de cetil dimetil fosfina, óxido de estearil dimetil fosfina, óxido de cetil etil propil fosfina, óxido de dodecil dietil fosfina, óxido de tetradecil dietil fosfina, óxido de dodecil dipropil fosfina, óxido de dodecil di(hidroxi metil) fosfina, óxido de dodecil di(2-hidroxi etil) fosfina, óxido de tetradecil metil 2-hidroxi propil fosfina, óxido de oleil dimetil fosfina, y óxido de 2-hidroxi dodecil dimetil fosfina.

25. Los óxidos de fosfinas terciarias como



275533

clase general de compuestos, son conocidos. Resultó sorprendente sin embargo el encontrar que los óxidos especiales de fosfina trialkílica, antes descritos tienen propiedades deseables para el empleo como detergentes orgánicos eficaces.

5. Parece que solo determinados óxidos de fosfinas terciarias, tienen las características deseadas anteriores; en estos óxidos determinados de fosfinas, R, R' y R" han de ser como se ha descrito.
10. Si R tiene una cadena de longitud superior a 18 átomos de carbono o inferior a 10 átomos de carbono, no se obtienen la detergencia deseada ni la jabonadura, ni la solubilización en jabones de agua dura. Análogamente, si R' y R" contienen más de
15. 3 átomos de carbono, dejan de obtenerse las características antes citadas y la actividad bacteriostática.

Los óxidos más preferidos de fosfinas terciarias, son los óxidos de fosfina alquil dimetílica $C_{10}-C_{18}$; especialmente deseables son los óxidos de fosfina alquil dimetílica $C_{12}-C_{14}$. Los óxidos de fosfina alquil dimetílica $C_{10}-C_{18}$ acusan una actividad bacteriostática muy elevada contra los organismos bacterianos Gram positivos. (Algunos ensayos acusan actividad también contra los organismos Gram negativos). Estos óxidos de fosfina muestran también el grado reducido de higroscopicidad deseado; tienen una solubilidad en agua más deseada que los óxidos de fosfina alquílica $C_{10}-C_{18}$, dietílica y dipropílica. Estos últimos óxidos de fosfina, tienen mayor solubilidad en aceite (por ejem-

20.

25.

30.



275503

5. plo triglicéridos grasos elevados) que los compuestos dimetílicos, a pesar de todo. No obstante la inferior solubilidad de los compuestos dietílicos, tienen características de emergencia casi tan buenas como los compuestos dimetílicos.

10. Los óxidos de fosfina alkenil dimetílica, no tienen características de no-higroscopicidad tan deseables como los óxidos correspondientes de fosfina alquil dimetílica. Los compuestos alkenílicos tienen sin embargo un grado de estabilidad térmica.

15. Los óxidos de fosfinas terciarias en los que R, R' o R'' es grupo alfa monhidroxialkilo, no tienen características de estabilidad térmica tan deseable como los compuestos en los que R, R' o R'' es un grupo alkilo. Cuando el hidroxisustituyente en el radical monhidroxialkilo se encuentra en una posición distinta de la posición alfa, por ejemplo beta o gamma, parece ser asequible un grado de estabilidad térmica.

20. Los óxidos de fosfina monhidroxialkil dimetílica, tienen características deseables de no-higroscopicidad.

25. Los óxidos de fosfinas terciarias de este invento, pueden prepararse por métodos análogos a los usados para preparar los óxidos de fosfinas terciarias conocidos en la industria. Estos métodos se discuten en un artículo de K. Darrell Berlin y George B. Butler, "CHEMICAL REVIEWS", volumen 60, páginas 243-259, Junio 1.960. En general

30. los óxidos de fosfinas terciarias de este invento,

275503



pueden prepararse oxidando la fosfina terciaria correspondiente, por ejemplo con peróxido de hidrógeno.

En los óxidos de fosfina terciaria de este invento, R puede derivarse de grasas y aceites

5. naturales, o de orígenes sintéticos. Las mezclas de óxidos de fosfinas son muy adecuadas cuando los grupos R varían en cuanto a la longitud de las cadenas entre C_{10} y C_{18} , por ejemplo los grupos alquílicos de los alcoholes grasos de coco (o alcoholes destilados de la grasa del coco).
- 10.

Los compuestos de este invento son útiles "per se" como detergentes y agentes de superficie activa. Se usan convenientemente con otros materiales, para formar composiciones detergentes, especialmente composiciones sólidas, tales como barras, grumos o composiciones granulares. Estas composiciones detergentes pueden contener desde alrededor de 5% a 80 % aproximadamente de los óxidos de fosfinas terciarias de este invento, y desde alrededor de 20 % a 95% aproximadamente de detergentes orgánicos aniónicos, detergentes orgánicos aniónicos, sales estabilizadoras alcalinas e inorgánicas solubles en agua, agentes orgánicos de secuestro, o mezclas de los mismos.

- 15.
- 20.
25. Los detergentes granulares o en copos o grumos contienen, preferentemente, desde alrededor del 5% al 50% aprox. de óxidos de fosfinas de este invento. Las fórmulas para los productos en barra, contienen desde alrededor de 5% hasta el 50% aproximadamente de estos
30. óxidos de fosfinas, cuando se usan con detergentes aniónicos



275503

tales como una base de jabón y, si se desea, estabilizadores o cargas inertes alcalinas o inorgánicas. Las fórmulas para productos en barra, pueden contener alrededor de 40% y hasta el 80%

5. de los óxidos de fosfina de este invento, como el único componente detergente, si se desea y el resto, de cargas o estabilizadores inertes.

Los detergentes aniónicos orgánicos, usados solos o en mezcla, comprenden los detergentes

10. jabonosos y no-jabonosos. Son ejemplos de jabones adecuados, las sales sódicas, potásicas, amónicas y alquilamónicas de ácidos grasos elevados (C₁₀ - C₂₀). Son especialmente útiles, las sales sódicas y potásicas de las mezclas de ácidos grasos
15. derivados de aceite de coco y sebo, o sea jabón de sodio o potasio de sebo y aceite de coco. Los ejemplos de detergentes no-jabonosos orgánicos y aniónicos son: sulfonatos de éter alquil glicerilo; sulfatos alquílicos; sulfatos o sulfonatos alkil monoglicéridos sulfatos de alquilo éter polietenoxi; sarcosinatos acílicos; ésteres de isetionatos acílicos; "taururos" acil N-metílicos; benceno sulfonatos alquílicos; polietenoxi sulfonatos alquilfenólicos. En estos compuestos los grupos alquilo y acilo, respectivamente, contienen de 10 a 20 átomos de carbono. Se emplean en forma de sales solubles en agua, por ejemplo, las sales sódicas, potásica, amónica y alquilamónica. Son ejemplos específicos el lauril sulfato sódico; el lauroil
25. "taururo" potásico N-metílico; benceno sulfonato trietanolamina dodecílico.
- 30.



275503

- Los ejemplos de detergentes orgánicos no-iónicos son: óxido de polietileno condensados de fenoles alquílicos, en los que el grupo alquilo contiene de 6 a 12 átomos de carbono (por ejemplo
5. t-octilfenol) y el óxido de etileno se halla presente en una relación molar de óxido de etileno a fenol alquílico, del orden de 10:1 a 25:1; productos de condensación de óxido de etileno con el producto resultante de la reacción de óxido de propileno
 10. y etileno-diamina, en el que el peso molecular de los productos de condensación, varía de 5.000 a 11.000; los productos de condensación, varía de 5.000 a 11.000; los productos de condensación de alrededor de 5 a 30 moles aproximadamente de óxido de etileno, con una mol de un alcohol alifático de cadena lineal o ramificada con 8 a 18 átomos de carbono (por ejemplo laurílico); óxidos de $C_{10} - C_{18}$ alquil di-($C_1 - C_2$ alquil) amina, (por ejemplo, óxido de dodecil dimetil amina).
 20. Las sales estabilizadoras solubles en agua alcalinas, inorgánicas, usadas solas o en mezcla, son carbonatos, boratos, fosfatos polifosfatos, bicarbonatos y silicatos de metales alcalinos. Constituyen ejemplos específicos de estas sales:
 25. tripolifosfato de sodio, carbonato de sodio, tetraborato de sodio, pirofosfato de sodio, bicarbonato de sodio, tripolifosfato de potasio, hexametáfosfato de sodio, sesquicarbonato de sodio, mono- y di- orto fosfato de sodio y bicarbonato de potasio
 30. Estas sales estabilizadoras inorgánicas, mejoran la



275503

detergencia de los óxidos de fosfina de que se trate.

- Los ejemplos de agentes secuestradores utilizados solos o en mezcla, son policarboxilatos amínicos de metal alcalino, por ejemplo
5. tetra acetato de sodio y potasio, etileno diamina, tr acetatos de sodio y potasio N-(2-hidroxi-etil)-etileno diamina, triacetatos de sodio y potasio nitrilo y diacetatos de sodio y potasio N-(2-
 10. hidroxietil)-nitrilo. Son también adecuadas las sales mezcladas de estos poli-carboxilatos. Las sales de metal alcalino de ácido fítico, tales como fifato sódico, son también adecuadas como agentes orgánicos de secuestro (ver patente norteamericana 2.739.942, concedida el 27 de marzo de
 15. 1.956 a E.W. Eokey).

- Las composiciones detergentes preferidas contienen alrededor de 10% al 30% aproximadamente de los óxidos de fosfinas terciarias de este invento, y por lo menos una cantidad igual de tripolifosfato de sodio. Convenientemente, se utilizan en estas composiciones preferidas los
20. óxidos alquil dimetílicos C¹² -C¹⁴ de fosfina. Es especialmente deseable el óxido de fosfina dodecil dimetílica, que posee buenas características
 25. de jabonadura.

- Las composiciones detergentes de este invento pueden contener cualesquiera de los auxiliares corrientes, diluyentes y aditivos, por ejemplo
30. detergentes anfóliticos, detergentes catiónicos,



275503

perfumes, agentes anti-deslustrantes, agentes anti-redepósito, agentes bacteriostáticos, tintes, fluorescentes, estabilizadores de jabonadura, depresores de jabonadura y similares.

5. Los ejemplos siguientes aclaran los compuestos de óxidos de fosfinas terciarias y las composiciones de los mismos, a que este invento se refiere.

EJEMPLO 1.-

10. Se añadieron 274 g. de bromuro de dodecilo (1,1 mol) en 1100 cc de éter (eter dietílico), a 24,3 g. de torneaduras de magnesio (1 mol) en 1.100 cc de éter. El tiempo de adición fué de 70 minutos. El bromuro de dodecil magnesio resultante (Reactivo de Grignard) en éter, se enfrió en hielo. A este reactivo se le agregaron 100,8 g. de cloruro de cadmio (0,55 mol). La mezcla resultante se agitó a continuación enérgicamente durante 2 horas. A esta mezcla se añadieron 171,8 g.
15. de PCl_3 (1,25 mol. en 1000 cc. de éter. Durante esta adición, la mezcla se agitó enérgicamente; el período de adición fué de 60 minutos. La temperatura se conservó a -50°C . La mezcla resultante se agitó otros 60 minutos a esta temperatura, y se dejó en reposo durante 16 horas. Esta mezcla se filtró y el precipitado se lavó con 800 cc. de éter. El precipitado se desechó. El éter se eliminó del filtrado por destilación. El residuo se destiló dos veces; la fracción de punto de ebullición comprendido entre 135°C y 140°C (a 1,5 mm. de mercurio)
- 20.
- 25.
- 30.



275473

contenía predominantemente diclorododecil fosfina.

- A continuación se hicieron reaccionar 73,8 g. de destilado de diclorododecil fosfina
5. (0,272 mol) en 300 cc. de éter, con un reactivo de Grignard preparado partiendo de 84 g. de ioduro de metilo y 14,6 g. de magnesio metálico en 1.200 cc. de éter. La reacción se realizó en un baño de hielo-sal a 5° C. El reactivo de Grignard se agregó
10. a la mezcla de fosfina diclorododecólica/éter, gota a gota durante un período de 60 minutos. La mezcla de reacción se agitó durante una hora, después de la adición. A esta mezcla se la agregaron cuidadosamente 140 g. de cloruro amónico en 500 cc. de agua.
15. Luego se agregaron 110 g. de sulfato sódico en 600 cc. de agua, para salificar el producto deseado en la capa de éter. Se separaron las capas; la capa de agua se desechó. La capa etérea se lavó dos veces con 200 cc. de solución de sulfato sódico al 20%.
20. La capa etérea se secó sobre sulfato cálcico desecante. El éter se eliminó por destilación. El residuo se destiló luego a través de un micro aparato Claiser. El peso de dodecil dimetil fosfina resultante fué de 26,7 g. (rendimiento del 43%).
25. A la temperatura ambiente se agitaron 24,2 g. de esta dodecil dimetil fosfina (0,105 mol) con 500 cc. de agua y 135 cc. de agua oxigenada al 3 % (0,119 mol.). La temperatura ascendió a 44° C; el producto de reacción se secó luego por congelación. Se
30. obtuvieron 23,5 g. de óxido de dodecil dimetil fos-

275503



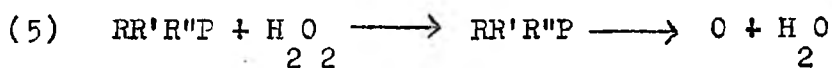
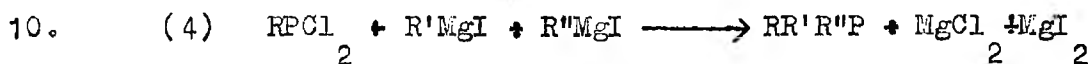
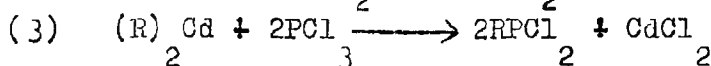
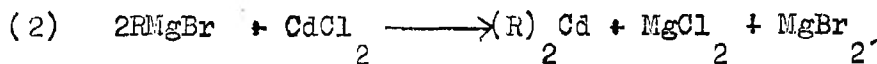
fina (rendimiento 91%).

El análisis elemental del material resultante fué el siguiente:

	<u>Calculado</u>	<u>Hallado</u>
%C	68.5	68.1
%H	12.6	12.5
%P	12.6	12.6

El procedimiento del ejemplo I, puede

5. resumirse esencialmente en las ecuaciones siguientes.



R, R' y R'' son como antes se indicó.

(Estas reacciones no son cuantitativas, sin embargo, y existen algunas reacciones secundarias).

15.

En las reacciones indicadas en las ecuaciones anteriores del ejemplo 1, y en las ecuaciones del ejemplo 2, los radicales alquílicos deseados en $\text{RR}'\text{R}''\text{P} \longrightarrow \text{O}$ pueden obtenerse seleccionando

20.

los productos de reacción adecuados. Por ejemplo, si se desea un óxido de fosfina dodecil metil propílica, en la ecuación (4) anterior se usa una mol de

275503



cada uno de los ioduros de magnesio y del ioduro propílico magnésico; sin embargo, en esa reacción, aparecerá una mezcla bruta de óxidos de fosfina que contendrá dicho compuesto.

5. La solubilidad en agua del óxido de fosfina dodecil dimetílica, a la temperatura ambiente, era de 5 %. La estabilidad/de este compuesto es excelente habiéndose recuperado prácticamente sin variación después de calentarse a 175^o C durante 2 horas en una atmósfera de nitrógeno. Este compuesto es muy resistente a la hidrólisis, desintegrándose solamente con un tratamiento energético, tal como la fusión con un cáustico o la acidificación a temperatura elevada. El bajo grado de higroscopicidad se acusó cuando el óxido de fosfina dodecil dimetílica, un sólido cristalino, se dejó permanecer al aire ambiente durante varios días sin perder su forma cristalina. Otros muchos detergentes cristalinos orgánicos, forman jarabes cuando se someten al mismo ensayo.
- 10.
- 15.
- 20.

Ulteriores ensayos cuantitativos han demostrado que la captación de agua por este compuesto a 21,1^o C y a 80% de humedad relativa, es muy reducida (0,2 % del peso de la muestra).

25. La eficacia bacteriostática del óxido de dodecil dimetil fosfina, se determinó también. En un medio acuoso, se precisó una concentración de solamente 17,5 a 19 partes por millón de este compuestos, para llegar al punto de ataque bacteriostático para el M. aureus (Gram positivo). El
- 30.

275503



punto de ataque bacteriostático es la concentración de material a la que se impide la multiplicación de un organismo. Este grado de eficacia bacteriostática es significativo.

5. EJEMPLO 2.

En 3000 cc. de heptano, se hicieron reaccionar 34,5 g. de sodio (1,50 mol) con 291 g. de fosfito dibutílico (0,5 mol) a una temperatura de 100° C durante 2 horas, con agitación. A esta mezcla de reacción y durante un período de 45 minutos a la misma temperatura, se agregaron 414 g. (1,5 mol) de bromuro de tetradecilo. Esta mezcla se agitó luego durante 6 horas. Después del enfriamiento, esta mezcla se lavó con 1.500 cc. de agua y 250 cc. de ácido acético acuoso al 2%; luego se lavó dos veces más con ácido acético acuoso al 2%. El heptano se separó por destilación, y la mezcla se destiló a continuación. Se hidrolizaron 362 g. del fosfonato de dibutil tetradecano resultante, para su conversión en ácido tetradecano fosfónico, con 1550 cc. de ácido bromhídrico. El bromuro de butilo formado, se retiró por destilación.

Se hicieron reaccionar lentamente 192 g. del ácido tetradecano fosfónico (0,69 mol) con 316 g. de pentacloruro de fósforo (1,52 mol) sobre un baño de vapor y en corriente de nitrógeno. La mezcla de reacción se calentó con vapor durante 30 minutos y luego se hizo pasar SO₂ durante 90 minutos, a través de la mezcla. Las impurezas volátiles, se eliminaron en una bomba de vacío.



275503

- Se hicieron reaccionar 62,3 g. del dicloruro de tetradecano-fosfonilo resultante (0,2 mol) en 150 cc. de éter, con 0,6 mol de cloruro de metilomagnesio (reactivo de Grignard) a -73° C. La mezcla de reacción se agitó durante 6 horas a la temperatura ambiente, y se dejó en reposo durante 16 horas. A esta mezcla se le agregaron 498 cc. de una solución de cloruro amónico medio saturado. Se formaron dos capas. La capa etérea se separó y la capa acuosa se extrajo con éter. La capa etérea y el extracto etéreo de la capa acuosa, se mezclaron y se secaron luego.

- Se obtuvieron 34 g. de óxido de fosfina tetradecil dimetílica (rendimiento de 62 %). El material se destiló (punto de ebullición $138 - 140^{\circ}$ C a 1 mm. de mercurio), y se recristalizó una vez en hexano. Este producto tenía el análisis siguiente

		<u>Calculado</u>	<u>Hallado</u>
	C	70.00%	69.8%
20.	H	12.75%	12.7%
	P	11.30%	11.0%

- El óxido de tetradecil dietil fosfina, se preparó por un procedimiento análogo, excepto que se usó el cloruro de etil-magnesio, en lugar del cloruro de metil-magnesio, en una cantidad molecular equivalente.

El óxido de dodecil dietil fosfina se preparó por un procedimiento similar excepto que se empleó el bromuro de dodecilo, en lugar del bromuro



275503

- ción y Ensayo de Detergencia" por J.C. Harris, Interscience Publishers, Inc. (1954) pág. 60). Los pedazos se pesan sobre la base de secos, antes y después del lavado. Sobre la base de la suciedad residual, de lípido en porcentaje, cuanto menor sea el porcentaje, tanto mejor será el resultado de la detergencia.
- 5.
- Utilizando agua blanda, el 0,10% de óxido de fosfina dodecildimetílica, dió por resultado una suciedad residual del 43,9%. En este mismo ensayo, el benceno sulfonato de sodio dodecilo, un ingrediente detergente muy utilizado para las composiciones detergentes de lavado, dió por resultado una suciedad residual del 52,9 %. Así, el óxido de dodecil dimetil fosfina, es superior en detergencia, al benceno sulfonato de dodecilo; se aproxima al resultado de uno de los mejores ingredientes detergentes comerciales utilizados en el lavado, el alquil-sulfato de sodio sebo.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Cuando se emplea en una formula de detergente preparada para el lavado (20 % de detergente orgánico, 50 % de tripolifosfato sódico y 30 % de sulfato de sodio) el óxido de dodecil dimetil fosfina (en forma de detergente orgánico) proporciona también resultados superiores al del benceno sulfonato de dodecilo, y que se aproxima al del sulfato alquílico de sebo, al compararse estos productos sobre la misma base en la suciedad residual de lípido mediante el ensayo con el Tergotometro, utilizando agua de una dureza de 7 granos. Las compo-



275503

- siciones preparadas de detergente para el lavado, con un contenido de 50% de tripolifosfato sódico, 30% de sulfato sódico y 20% de óxido de dodecil dimetil fosfina, óxido de dodecil dietil fosfina, 5. óxido de tetradecil dimetil fosfina o óxido de tetradecil dietil fosfina, dieron por resultado propiedades ^{de} detergencia para la suciedad de lípidos (utilizando telas naturalmente manchadas) superior a fórmulas similares que contenían benceno sulfonato de dodecilo, y se aproximaron a las fórmulas 10. que contenían alquil-sulfato de sebo. Las mismas fórmulas básicas, pero que contenían óxido de octadecil dimetil fosfina, u óxido de octadecil dietil fosfina, acusaban características satisfactorias de detergencia, pero no tan deseables como las 15. composiciones que contenían los homólogos C₁₂ y C₁₄.

- Los óxidos de fosfina antes descritos, fueron todos eficientes solubilizadores del jabón 20. de calcio. Todos tenían una estabilidad térmica comparable a la antes descrita para el óxido de dodecil dimetil fosfina.

Se preparó la siguiente composición para detergente granular.

25. 17,5% óxido de dodecil dimetil fosfina
23,0% sulfato sódico
50,0% tripolifosfato sódico
6,0% silicato sódico
3,5% agua

30. Se utilizó para lavar platos manchados



275333

una solución acuosa al 0,436% de esta composición. El agua estaba a 46° C y su dureza era de 7 granos. 40 segundos de agitación mecánica, proporcionaron jabonaduras estables de más de 25 mm.

5. Los óxidos de fosfina de este invento, pueden usarse en composiciones detergentes eficaces que tienen las fórmulas siguientes.

Detergente Granular

10. 10 % óxido de dodecilo dietil fosfina
10 % benceno sulfonato de sodio dedecilo (el grupo dodecilo se deriva del tetrapropileno)
50 % tripolifosfato sódico
30 % sulfato sódico

15. Detergente Granular

- 10 % óxido tetradecil dimetil fosfina
10 % producto de condensación de una mol de fenol nonílico y 9 moles de óxido de etileno
20. 50 % pirofosfato sódico
3 % carbonato sódico
3 % fosfato trisódico
24 % sulfato sódico

Barra de tocador molida

25. 10 % óxido dodecil dimetil fosfina
15 % jabón sódico de aceite de coco
60 % jabón sódico de sebo
15 % humedad

Barra de tocador molida

30. 50 % óxido dodecil metil etil fosfina

275503



- 25 % ácido graso de sebo
 - 15 % humedad
 - 5 % fécula de maíz
 - 5 % tetraacetato de trietanolamina etileno diamina
- 5.

Limpiador de desengrase

- 85 % polvo de sílice
 - 15 % detergente constituido por 85 % de fosfato trisódico y 15 % de óxido de dodecil metil 2-hidroxiethyl fosfina
- 10.

15. Cuando los compuestos detergentes de óxido de fosfina de este invento, especialmente los óxidos de alquil dimetil fosfina $C_{10} - C_{18}$ se combinan con las sales estabilizadoras inorgánicas y alcalinas solubles en agua, o con los agentes orgánicos de secuestro antes descritos, se obtienen composiciones para la limpieza de gran resultado, dotadas de notable efectividad tanto con agua fría como con agua caliente, para la limpieza. Por agua fría se indica el agua cuyas temperaturas varían de 10 a 37,8° C, especialmente de 15,6 a 32,2° C. La detergencia en agua caliente es la de las operaciones de lavado corrientes, o sea de 37,8° C en adelante. Es muy sorprendente el que los óxidos de fosfinas de este invento, cuando se emplean para composiciones de lavado para gran intensidad, tienen una efectividad sobresaliente en la detergencia con agua fría.

20.

25.

30. Los óxidos de fosfina de este invento son mas eficaces en este respecto, que el jabón, tal como



275503

el de aceite de coco, y son más eficaces que los detergentes de lavado comunmente empleados, tales como los benceno sulfonatos alquílicos y los sulfatos alquílicos.

5. Además de las fórmulas anteriores en las que se emplean detergentes de óxido de fosfina, se ha comprobado que pueden obtenerse composiciones detergentes líquidas y homogéneas, notablemente eficaces en casos especiales, mediante los óxidos de fosfina preferidos.
10. Estas fórmulas líquidas pueden comprender desde alrededor del 4 % hasta 15 % aproximadamente de los óxidos de fosfina preferidos de este invento, desde 0 a 12 % aproximadamente de compuestos detergentes aniónicos y/o no-iónicos, como se ha descrito, de alrededor de 5 % a 15 % aproximadamente de un agente solubilizante, tal como un sulfonato arílico hidrotropo de bajo peso molecular (por ejemplo tolueno o xileno sulfonato de sodio o de potasio, y de alrededor de 8 % a 30 % aproximadamente de una sal estabilizadora alcalina e inorgánica soluble en agua, o un agente de secuestro orgánico como antes se indicó, siendo agua el resto. Puede también acoplarse ventajosamente en estas composiciones hasta alrededor del 5 % de silicato sódico como inhibidor de la corrosión.
20. La fórmula siguiente es un ejemplo de una composición líquida para el lavado en casos enérgicos, de naturaleza homogénea, dotada de excelentes características de jabonaduras y de propiedades notables/detergencia en
25. agua fría y en agua caliente.
- 30.



275503

5. 6 % benceno sulfonato de sodio dodecilo (el dodecilo derivado del tetrapropileno).
- 6 % óxido de alquil dimetil fosfina (el alquilo constituido por una mezcla de radicales laurilo y miriscilo).
- 20 % pirofosfato potásico
- 8 % sulfonato de tolueno
- 3,8% sólidos de silicato sódico
10. 0,3% celulosa carboximetilhidroxietílica
- 0,3% perfume
- Resto agua

N O T A

15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que
20. el invento se refiere a una solicitud de Patente presentada en Norteamérica, nº Ser. 96.383, con fecha de 17 de marzo de 1.961, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la
25. esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España:
- "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE PRODUCTOS DETERGENTES "; caracteriándose por lo siguiente.
30. 1ª.- "Procedimiento de obtención de productos detergentes ", caracterizado por comprender



275503

- la obtención de óxidos de fosfina terciaria de superficie activa, de la fórmula $RR'R''P \longrightarrow O$, mediante las etapas de hacer reaccionar un agente de alquilación con un R que contenga derivado fosfínico para formar un compuesto de fosfina de la fórmula $RR'R''P$, y oxidar dicho compuesto de fosfina para formar el mencionado óxido de fosfina terciaria; el agente de alquilación citado contiene radicales R' y R'' que se eligen, cada uno, del grupo constituido por radicales alquílicos y monohidroxi alquílicos que contengan de 1 a 3 átomos de carbono, y el R del derivado fosfínico citado, se escoge del grupo constituido por radicales alkilo, alkenilo y monohidroxi alkilo, de 10 a 18 átomos de carbono en la cadena lineal.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- 2ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación anterior, caracterizado por comprender las etapas de metilar un derivado alquílico de fosfina para formar fosfina alkildimetílica, y oxidar esta fosfina alkildimetílica, el alkilo citado contiene de 10 a 18 átomos de carbono.
- 3ª.- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado por permitir la formación de compuestos detergentes de óxido de fosfina terciaria de la fórmula $RR'R''P \longrightarrow O$, en la que R se elige del grupo constituido por radicales alkilo, alkenilo y monohidroxi-alkilo, de cadenas lineales de 10 a 18 átomos de carbono; R' y R'' se eligen, cada uno de ellos del grupo constituido por radicales alkilo y monohidroxi alkilo, de 1 a 3 átomos de car-



275503

bono.

5. 4ª.- Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones anteriores, caracterizado por poderse obtener óxidos de alquil-dimetil-fosfina, en los que el radical alquilo varía por contener su cadena de 10 a 18 átomos de carbono.
10. 5ª.- Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones anteriores, caracterizado por poderse obtener óxidos de alquil-dimetilfosfina en los que el radical alquilo varía por contener su cadena de 10 a 18 átomos de carbono.
15. 6ª.- Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones anteriores, caracterizado por poderse obtener óxido de dodecil dimetil fosfina.
20. 7ª.- Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones anteriores, caracterizado por poderse obtener óxidos de alquil dietil fosfina, en los que el radical alquilo tiene una cadena lineal de 10 a 18 átomos de carbono.
25. 8ª.- Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones anteriores, caracterizado por poderse obtener una composición detergente constituida esencialmente por alrededor de 5 % a 80 % aproximadamente del óxido de fosfina terciaria de la reivindicación 3ª, y alrededor del 20% a 95% de un material elegido del grupo constituido por detergentes orgánicos aniónicos, detergentes orgánicos no-iónicos, sales estabilizadoras alcalinas
30. e inorgánicas, solubles en agua, agentes orgánicos



275503

de secuestro, y mezclas de los mismos.

- 9^a.-- Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones anteriores, caracterizado por poderse obtener una composición detergente constituida esencialmente por alrededor de 5 % a 80 % aproximadamente de ^{un} óxido de alquil dimetil fosfina, en la que el radical alkilo tiene una cadena longitudinal de 10 a 18 átomos de carbono, y alrededor de 20 % a 95% aproximadamente de un material elegido del grupo constituido por detergentes orgánicos aniónicos, detergentes orgánicos no-iónicos, sales estabilizadoras alcalinas inorgánicas solubles en agua, agentes de secuestro orgánicos y mezclas de los mismos.
10. 10^a.-- Procedimiento, según reivindicación 7^a, caracterizado porque el radical alkílico en dicho compuesto de óxido de fosfina tiene una cadena lineal de longitud variable entre 12 y 14 átomos de carbono.
15. 20. 11^a.-- Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones anteriores, caracterizado por poderse obtener una composición detergente constituida esencialmente por alrededor de 10 % a 30 % aproximadamente de un óxido de fosfina alquil dimetífica, cuyo radical alkílico tiene cadenas lineales de 10 a 18 átomos de carbono, y por lo menos una cantidad igual de tripolifosfato sódico.
25. 30. 12^a.-- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 11^a, caracterizado porque



275503

el radical alquílico del óxido de fosfina tiene una cadena lineal de 12 a 14 átomos de carbono.

- 13^a.- Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones anteriores, caracterizado por poderse obtener una barra de tocador cuya composición es de alrededor de 5 % a 50 % aproximadamente de óxido de alquil dimetil fosfina, y el radical alkilo tiene una cadena lineal de 12 a 14 átomos de carbono, en un jabón de base.
- 5.
10. 14^a.- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado por permitir la obtención de composiciones detergentes para trabajo duro, eficaces en agua fría y caliente para la operación de lavado, y que comprenden el óxido de fosfina terciaria de la reivindicación 3^a, y un material elegido del grupo constituido por sales estabilizadoras inorgánicas y alcalinas, solubles en agua, y agentes orgánicos de secuestro.
- 15.
20. 15^a.- Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones anteriores, caracterizado por permitir la preparación de un detergente líquido y homogéneo cuya composición comprende desde alrededor de 4 % a 15% aproximadamente del óxido de fósforo de la reivindicación 5^a, de 0 a 12 % de un detergente elegido del grupo constituido por detergentes aniónicos orgánicos y detergentes no iónicos orgánicos, de alrededor de 5 % a 15 % aproximadamente de un agente solubilizador, de alrededor de 8 % a 30 % aproximadamente de un material elegido
- 25.
30. del grupo constituido por sales estabilizadoras al-

275503



calinas e inorgánicas, solubles en agua, y agentes orgánicos de secuestro, siendo agua el resto de la composición.

5. 16^a.- " Procedimiento de obtención de productos detergentes "; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de veintiocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

THE PROCTER & GAMBLE COMPANY.

INCORPORATED IN U.S.A.