

322643



PATENTE DE INVENCION

Your Case 798

322643

Memoria Descriptiva

sobre

"Procedimiento para la preparación de una composición de detergente reforzada"

Solicitante:

The Procter & Gamble Company, entidad norteamericana, residente en 301 East Sixth Street, Cincinnati, Ohio, EE.UU. de A.

La presente invención se relaciona con una nueva clase de compuestos y con perfeccionadas composiciones detergentes que contienen a tales compuestos. Mas particularmente, esta invención se relaciona con una nueva clase de compuestos ácidos

5.

322643

-5 FEB 1963



5. difosfóricos metilénicos sustituidos y sus sales solubles en agua, que poseen unas excelentes propiedades reforzadoras de la detergencia con una amplia gama de compuestos detergentes de acción superficial. Las nuevas composiciones de lavado cuyos poderes de limpieza son acentuados por estos nuevos compuestos, son también descritas.

10. El uso de reforzadores o coadyuvantes en detergentes sintéticos y en el jabón, y la propiedad que algunos materiales tienen de mejorar los niveles de detergencia de tales compuestos detergentes son bien conocidos. Sin embargo, nunca se ha explicado por completo el exacto comportamiento y mecánica en virtud de la cual los reforzadores realizan su función. Aunque pueden encontrarse muchas explicaciones sobre el comportamiento de los reforzadores, no se ha determinado todavía un conjunto de criterios que permita predecir con precisión cuales son los compuestos que de hecho poseen propiedades reforzadoras.

15. Esto puede explicarse en parte por la compleja naturaleza de la propia detergencia y los incontables factores conceptualmente implicados. Entre las muchas facetas de los sistemas de detergencia reforzada en los que se supone que los materiales reforzadores ejercen algún efecto, figuran factores tales como la estabilización de suspensiones de suciedades sólidas, emulsiónamiento de partículas de suciedad, actividad superficial de la solución detergente acuosa, solubilización de materiales insolubles en agua, espumado o características productoras de espuma de las soluciones de lavado, pepti

20.

25.

30.

322643



- zación de los aglomerados de suciedad, neutralización de suciedad ácida e inactivación de los constitutivos minerales presentes en la solución de lavado, que tienden a "endurecerla". Podrían mencionarse otros terrenos en los que el material reforzador tal vez pueda desempeñar un importante papel. La cuestión radica en que no se ha encontrado ninguna regla inequívoca tanto en lo que respecta a las propiedades físicas como a las estructuras químicas mediante las cuales pudiera predecirse el comportamiento de materiales químicos como reforzadores detergentes.
5. .
- 10.

Entre los materiales reforzadores descritos en el arte anterior, figuran las sales reforzadoras alcalinas inorgánicas solubles en agua que se emplean en combinación o solas. Ejemplos son los carbonatos, boratos, fosfatos, polifosfatos, bicarbonatos y silicatos metálicos alcalinos.

15.

Ejemplos de compuestos reforzadores orgánicos y que también pueden emplearse solos y en combinación, son los aminopolicarboxilatos metálicos alcalinos, amónicos o amónicos sustituidos, por ejemplo el etilenodiaminotetraacetato sódico y potásico, el N-(2-hidroxi-etil)etildiaminotriacetato sódico y potásico, el nitrilotriacetato sódico y potásico y el trietanolamonió-N-(2-hidroxi-etil)-nitrilodiacetato sódico y potásico. También son adecuadas como reforzadores orgánicos las sales metálicas alcalinas del ácido fítico, por ejemplo el fitato sódico.

20.

25.

Un interés cada vez mayor en los materiales reforzadores que se acaban de describir ha tenido por

30.

322643



- resultado la aparición de muchos materiales reforzadores potenciales. Este incrementado interés ha centrado la atención sobre la necesidad de perfeccionados reforzadores libressde las limitaciones y desventajas inherentes a los materiales reforzadores del arte anterior. Una de tales desventajas está asociada probablemente a la clase mas ampliamente usada de materiales reforzadores. Esta sería la serie de compuestos polifosfatos inorgánicos condensados, tales como tripolifosfatos metálicos alcali-
5. nos y fosfatos condensados superiores. Estos compuestos tienen una fuerte tendencia a hidrolizarse cuando se emplean en cumpuestos detergentes a compuestos de fósforo menos condensado, que son reforzadores relativamente inferiores y de hecho forman indeseables precipitados en la solución de lavado acuosa. Un ejemplo de tal forma inferior es el ortofosfato.
- 10.
- 15.

- Por consiguiente, es un objeto principal de esta invención proporcionar una nueva clase de compuestos. Otro objeto es la provisión de una nueva clase de compues
20. tos ácidos metildifosfónicos sustituidos y sus sales. Otro objeto es la provisión de una nueva clase de compuestos que son útiles reforzadores detergentes. Otro objeto es la provisión de perfeccionadas composiciones detergentes que contienen como material reforzador una
25. sal metilenodifosfonato sustituido soluble en agua de la estructura general mas adelante descrita. Otro objeto es la provisión de perfeccionadas composiciones detergentes reforzadas, en las que el material reforzador es una sal metildifosfonato sustituida soluble en agua de esta in-
30. vención, cuyas composiciones reforzadas son sorprendente

322643

-5F



mente eficaces en situaciones de lavado con agua fría. Otro objeto es la provisión de composiciones detergentes en las que el compuesto reforzador es uno especificado mas adelante y el ingrediente activo detergente es seleccionado de una amplia clase de materiales surfactantes detergentes.

Otros objetos, así como el ámbito completo de aplicación de la presente invención resultarán evidentes por la descripción detallada que seguidamente se ofrece. Sin embargo, deberá entenderse que la descripción detallada y los ejemplos específicos aunque indiquen versiones preferidas de la invención, se dan solo a modo de ilustración, ya que resultarán evidentes varios cambios y modificaciones dentro del espíritu y ámbito de la invención a partir de esta descripción detallada, para los expertos en el arte.

De acuerdo con esta invención, la nueva clase de compuestos ácidos metildifosfónicos sustituidos presenta la siguiente fórmula general:



en la que X e Y son seleccionadas, cada una, del grupo consistente en un radical metilo, un radical bencilo, halógeno, un radical carboximetilénico e hidrógeno, siendo por lo menos una de entre la X y la Y algo que no sea hidrógeno.

Los compuestos que responden a la anterior fórmula constituyen una clase de compuestos anteriormente desconocida. Los miembros de esta clase tienen muchos

322643

5 FEB 1951



5. usos. Por ejemplo, pueden servir de productos intermedios valiosos en la producción de otros compuestos tales como derivados del óxido de fosfina, que son conocidos materiales de acción superficial. Además, los óxidos de fosfina producidos a partir de los compuestos de esta invención pueden emplearse como agentes de recuperación para el uranio.

10. Sin embargo, mas específicamente, se ha descubierto sorprendentemente que los derivados solubles en agua de los nuevos compuestos de esta invención son reforzadores de detergencia muy eficientes. Ofrecen como ventaja sobre los compuestos reforzadores anteriormente conocidos la posibilidad de usar cantidades proporcionalmente menores de compuesto reforzador, sin sacrificar el rendimiento global en cuanto a limpieza. Mas adelante se explicarán otras ventajas análogamente valiosas.

20. Aunque puede prepararse cualquier forma salina amónica, metálica alcalina o amónica sustituida (por ejemplo trietanol-amónica) de acuerdo con esta invención, los derivados metálicos alcalinos son las formas preferidas. Los metales alcalinos adecuados incluyen al sodio y al potasio. Los compuestos de la presente invención se obtienen generalmente como las sales tetrasódicas y trisódicas preparadas de acuerdo con la invención.

25. Cada una de las formas menos neutralizadas, tales como los derivados monosódicos y disódicos o la forma ácida libre, tienen una capacidad reformadora comparable a la de las formas salinas trisódicas y tetrasódicas, siempre que se agregue álcali adicional para ajustar el pH de la

30.

322643

-5



solución de lavado dentro del orden de 8 a 12 aproximadamente. Los materiales alcalinos standard pueden emplearse para este fin, tales como los silicatos, fosfatos, boratos y carbonatos metálicos alcalinos. También pueden emplearse materiales alcalinos libres tales como los hidróxidos sódico y potásico.

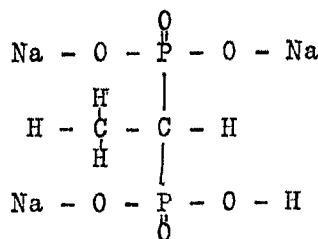
5.

Ilustraciones específicas de los compuestos recién descubiertos incluyen a los siguientes derivados metálicos alcalinos. Se ejemplifica la sal trisódica, pero naturalmente otras sales metálicas alcalinas y solubles en agua entran en el ámbito de esta invención.

10.

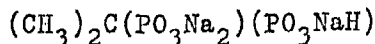
(1). 1,1 difosfonato trisódico etano, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{PO}_3\text{Na}_2)(\text{PO}_3\text{NaH})$

15.

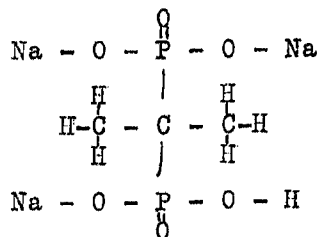


(2). Difosfonato trisódico isopropano,

20.

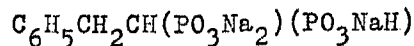


25.



(3). Bencildifosfonato trisódico metano,

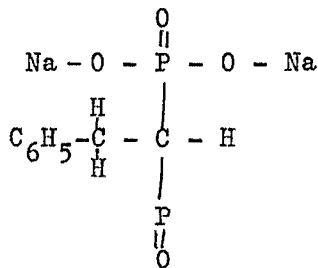
30.



322643

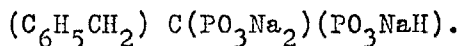


5.

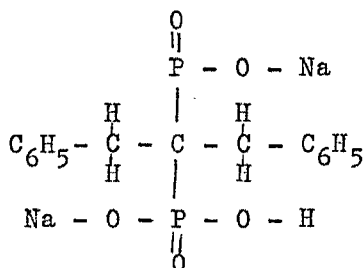


10.

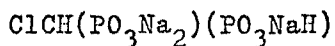
(4). Dibencil difosfonato trisódico metano,



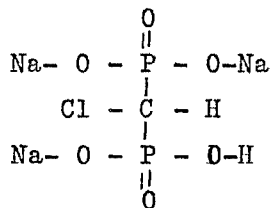
15.



(5). Monoclorodifosfonato trisódico metano,

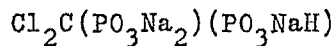


20.

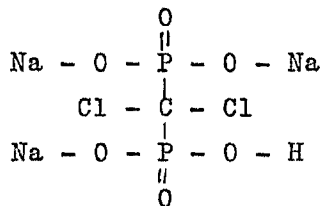


25.

(6). Diclorodifosfonato trisódico metano,

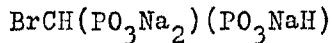


30.

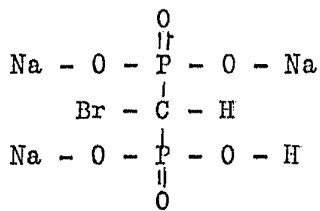


322643

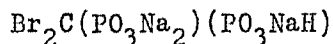
(7). Monobrodifosfonato trisódico metano,



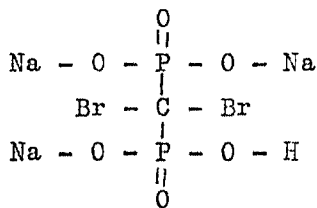
5.



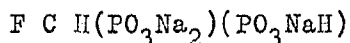
(8). Dibromodifosfonato trisódico metano,



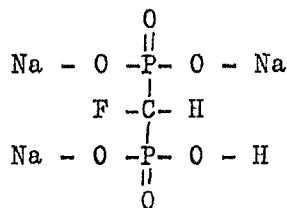
10.



(9). Monofluordifosfonato trisódico metano,

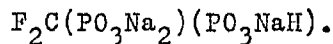


15.

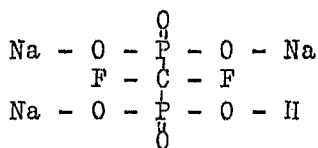


20.

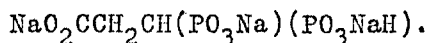
(10). Difluorodifosfonato trisódico metano,



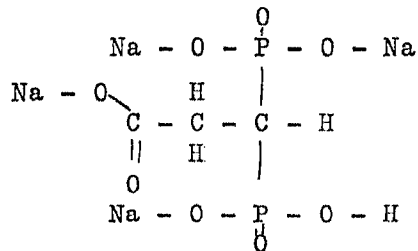
25.



(11). 2-carboxi difosfonato tetrasódico etano,

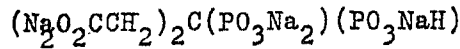


30.

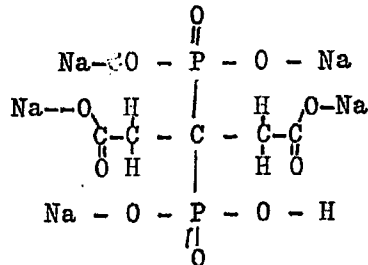


322643

(12). Di(carboximetil) difosfonato pentasódico metano,



5.



10.

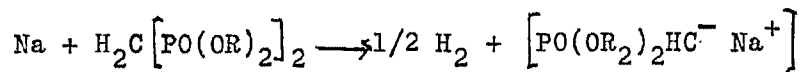
Los procedimientos de síntesis de estos nuevos compuestos implican esencialmente, como primera operación, una reacción de tipo de oxidación-reducción entre un agente metalizador tal como sodio, hidruro sódico, potasio o aleación eutéctica de potasio y sodio, y un ester tetralquilo de ácido metildifosfónico. Esta

15.

reacción es elevadamente exotérmica y es esencial que se efectúe a bajas temperaturas del orden de 0 a 35°C y preferiblemente de 15 a 30°C. El producto de la reacción es un carbanión derivado del grupo metilénico activo presente en el material inicial de éster metilénico

20.

original. La ecuación de esta operación es como sigue:



25.

Este producto de reacción carbaniónico se reacciona luego con un adecuado agente alquilador o agente halogenizador a fin de obtener el deseado ester metildi fosfonatotetraalquílico sustituido.

30.

Los ésteres fosfonatos así derivados pueden purificarse ordinariamente por medios destiladores simples, si se desea, después de la separación de las sales -

322643 -5 FEB 1963



- subproductos. Con mayor frecuencia, el producto crudo se convierte directamente en el ácido fosfónico libre por métodos conocidos por los expertos en el arte, - concretamente hidrolizando con ácido clorhídrico concentrado o, en el caso de los ésteres isopropílicos, por
5. pirolisis. En una solicitud copendiente nº 218.863, depositada el 23 de agosto de 1.962, de Clarence H. Roy, se describe un excelente y nuevo procedimiento pirolítico. La adición de base, tal como hidróxido sódico e
10. hidróxido potásico a los ácidos tiene por resultado la formación de las correspondientes sales.

El ester tetraalquilo del ácido metildifosfónico empleado como material inicial para preparar los nuevos compuestos de esta invención puede prepararse de

15. acuerdo con el siguiente método.

PREPARACION DE METIL DIFOSFONATO TETRAISOPROPILICO

- Se combinaron 624,7 gramos de fosfito triisopropílico (3 moles, 681 milímetros) y 173,9 g de dibromometano (1 mol, 70 ml) en un aparato de reacción compuesto
20. de un matraz de un litro de capacidad y 3 cuellos, provisto de un agitador magnético, un termómetro y una columna de fraccionamiento para separar el subproducto - bromuro isopropílico de la mezcla de reflujo. La columna de fraccionamiento se construyó con un condensador -
25. Liebig de 914,4 mm que había sido modificado para acomodar hélices de vidrio de 6,3 mm como relleno. Un receptor de destilación Barrett, que había sido modificado mediante la adición de un pozo de termómetro y un termómetro, se conectó a la parte superior de la columna de
30. fraccionamiento y a la parte superior del receptor -

322643



- Barret se ajustó un condensador Dewar enfriado o con hielo seco y protegido contra la humedad atmosférica por un tubo de secado. La temperatura de la mezcla de reacción se puso rápidamente en reflujo a 143°C. La
5. temperatura del agua circulante en el condensador de reflujo relleno se mantuvo en 65°C. Esta temperatura fué suficiente para devolver material inicial no reaccionado y permitir la destilación del bromuro isopropílico subproducto. La entrada de calor en la reacción
10. fué tal que continuó un vigoroso reflujo al incrementar se lentamente la temperatura de la mezcla. Al cabo de unas dos horas de calentamiento, se observó el primer destilado y al cabo de 5 horas se había recogido un total de 33 gramos de bromuro isopropílico. Se dejó subir
15. la temperatura de la reacción de reacción a 185°C durante un periodo de 12 horas y por medio de un controlador de temperatura electrónico se mantuvo en ese valor durante el resto de la reacción.

- Después de unas 16 horas, se completó esencialmente la reacción, juzgado por la producción de bromuro isopropílico, 231 gramos, que representaba una producción del 92% aproximadamente. Un calentamiento adicional no cumplió ninguna finalidad útil, aunque en ocasiones se emplearon tiempos de reacción de 20 horas.
- 20.

25. Cuando se completó la reacción, se transfirió la mezcla a un matraz de destilación y se separaron los materiales de baja ebullición (exceso de fosfito, etc.) a través de un destilador corto de una pieza bajo un vacío de 0,1 mm de mercurio y temperaturas de cabeza de
30. hasta 50°C. En este punto el contenido del matraz pesaba

322643



aproximadamente 330 g y constituía del 93 al 95% de metildifosfonato tetraisopropílico. La pureza de este material era suficiente para proseguir en la síntesis de los nuevos compuestos de esta invención.

5. Si se desea un producto mas puro, puede introducirse una bomba de vacío de elevada capacidad en el sistema y reducirse la presión a 0,005 mm de mercurio. El material que hierve entre 80 y 116°C se recoge y se destila a través de una columna Vigreux de 609,60 mm

10. eléctricamente calentada. Un ejemplo completo de este tipo de procedimiento se ofrece en una solicitud de patente copendiente, depositada el 23 de agosto de 1.962 por Clarence H. Roy, con número 218.862.

15. En la preparación del reactivo ester tetraalquílico, ha de ponerse un cuidado particular en asegurar que los materiales iniciales son puros y recién destilados, porque la presencia de residuos ácidos en el producto causa una prematura descomposición tras una intentada destilación. Si ocurre esto, el producto ha de neutralizarse de una vez, tras lo cual puede reanudarse la destilación. La neutralización lleva tiempo y es laboriosa, no recomendándose como alternativa a la purificación inicial de los reactivos.

20. Debe destacarse que un producto obtenido por fraccionamiento a través de una columna Vigreux es casi tan puro como el obtenido mediante un fraccionamiento cuidadoso a través de una columna de banda giratoria de 609,60 mm; asimismo, la producción resulta muy perfeccionada porque la mas rápida producción reduce el tiempo de calentamiento y por consiguiente la cantidad de residuos

25.

30.

322643

-5 FEB. 1966



resinosos indestilables. El residuo resinoso del matraz no debe desecharse sin embargo, porque la hidrolisis de este material producirá ácido metilendifosfónico de notable pureza.

5. El compuesto metildifosfonato tetraalquílico - preparado de acuerdo con el procedimiento que se acaba de describir o el descrito en la solicitud copendiente antes indicada, puede emplearse en esta invención como se ilustra en el siguiente ejemplo..

10. EJEMPLO I.

A) PREPARACION DE ETILDIFOSFONATO TETRAISOPROPILICO

15. Se dispersaron 11,5 gramos (0,5 mol) de sodio en 200 ml de tolueno hirviendo contenidos en un matraz de 3 cuellos y 500 ml de capacidad, provisto de un embudo cuentagotas, un condensador de Friedich y un agitador de elevada velocidad. La dispersión sódica se enfrió a 20°C y se añadieron 172,2 gramos (0,5 mol, 181,2 ml) de metildifosfonato tetraisopropílico, a gotas, a un ritmo tal que la reacción pudiese controlarse y a una temperatura inferior a 30°C mantenida por enfriamiento externo con hielo seco. Cuando se completó esta reacción, se substituyó el agitador a elevada velocidad por un agitador magnético. Se añadió yodometano (0,55 mol, 78 gramos) a gotas a la solución agitada mientras se mantenía la
20. temperatura por debajo de 30°C. Esta reacción era muy exotérmica y requería un considerable enfriamiento. Al completarse la adición, la mezcla de reacción era una solución homogénea color amarillo claro y se aplicó cuidadosamente calor. Se elevó gradualmente la temperatura a
25. 80°C y se mantuvo a este valor durante 3,5 horas. El yo-
- 30.

322643



- duro sódico que había precipitado se filtró y se redujo el filtrado a un volumen constante en vacío. El residuo oleoso viscoso se diluyó con 350 ml de agua y se extrajo con hexano durante 15 horas en un extractor continuo.
5. Cuando se redujo la solución exánica a un volumen constante, quedaron 154 gramos de etildifosfonato tetraiso- propílico crudo, constituyendo una producción del 84,9%; N_D^{25} 1,4319. Análisis calculado para $C_{14}H_{32}O_6P_2$: C, 46,92; H, 9,00; P, 17,29. Observado: C, 46,27; H, 9,14; P, 16,66.

10. B) CONVERSION A ACIDO ETILDIFOSFONICO.

- Se refluó una muestra de 3,73 gramos de etil- difosfonato tetraiso- propílico puro durante tres horas en 50 ml de ácido clorhídrico concentrado. Se redujo la so- lución ácida a un volumen constante en un evaporador por centelleo y se secó azeotrópicamente el residuo viscoso por evaporación con 3 porciones de alcohol isopropílico. Se sometió el residuo a un vacío de 0,07 mm de mercurio hasta que aparecieron pequeños cristales (aproximadamen- te 3 horas). Después de reposar durante toda la noche, se
15. filtró el producto cristalino con ayuda de lavados con alcohol isopropílico y acetona, Cuando se secó, la pro- ducción de ácido etildifosfónico era de 0,89 gramos, 45,2%, punto de fusión 179-181°C. Análisis calculado pa- ra $C_2H_8P_2O_6$: C, 12,64; H, 4,24; P, 32,60. Observado:
20. C, 12,64; H, 4,20; P, 32,15.

EJEMPLO II

ETILDIFOSFONATO TRISODICO.

- Se efectuó una preparación práctica de la sal del epígrafe refluendo 154 gramos de etildifosfonato tetra- iso- propílico preparado de acuerdo con el ejemplo I (A)
- 30.

322643



- en 500 ml de ácido clorhídrico concentrado, durante 5 horas. La mezcla de reacción se concentró a un volumen constante y se sembró con algunos cristales de ácido de una preparación anterior. El producto viscoso sembrado se puso luego en rotación en un evaporador por centelleo bajo elevado vacío hasta que hubo cristalizado toda la masa. El producto cristalino se retiró del matraz con lavados de acetona y se obtuvo una producción casi teórica de ácido etildifosfónico crudo
5. so sembrado se puso luego en rotación en un evaporador por centelleo bajo elevado vacío hasta que hubo cristalizado toda la masa. El producto cristalino se retiró del matraz con lavados de acetona y se obtuvo una producción casi teórica de ácido etildifosfónico crudo
10. (P.f. 159-163°C). La adición de 3 equivalentes de hidróxido sódico a una solución acuosa de este ácido tuvo por resultado la formación de sal trisódica, que pudo emplearse directamente en una composición de lavado.

EJEMPLO III.

15. A). PREPARACION DE ISOPROPILDIFOSFONATO TETRAISOPROPILICO

- Se preparó una dispersión sódica dispersado 22,99 gramos (un mol) de sodio en 200 ml de tolueno hirviente contenido en un matraz de 3 cuellos y un litro de capacidad, provisto de termómetro, un embudo separador desconcentrado, del tipo aditivo y de 50 ml, un condensador Allihn y un agitador a elevada velocidad.
20. Después de enfriar la dispersión a 20°C, se añadió etil difosfonato tetraisopropílico, $\text{CH}_3\text{CH}[\text{PO}(\text{OC}_3\text{H}_7-i)_2]_2$, (358,36 gramos, un mol) a gotas a la dispersión. La
25. reacción exotérmica se controló y se mantuvo una temperatura de 25 a 30°C mediante enfriamiento externo con un baño de hielo seco. Se completó la reacción al cabo de 30 minutos y se purgó bromuro metílico seco a la mezcla de reacción a través de un tubo de difusión de vidrio sinterizado.
- 30.



322643

De nuevo, se mantuvo la temperatura a menos de

30°C durante el desprendimiento de calor, que duró 30 minutos. Se añadió un exceso de bromuro metílico y se calentó la mezcla a 60°C durante una hora. Se separaron

- 5. el disolvente y el exceso de bromuro metílico por evaporación bajo vacío. La resultante mezcla se disolvió en 700 ml de hexano y se extractó con agua hasta que el extracto quedó libre de haluro. Se secó la solución hexánica con SO₄Mg y se concentró en vacío para dar 368 gramos de isopropildifosfonato tetraisopropílico crudo, (CH₃)₂C[PO(OC₃H₇-i)₂]₂; N_D²⁵ 1,4322, producción 98,4%. Análisis calculado para C₁₄H₃₃O₆P₂: C, 48,38; H, 9,20; P, 16,64; Observado: C, 47,9; H, 9,40; P, 15,4.

Este mismo compuesto puede prepararse partiendo

- 15. de metildifosfonato tetraisopropílico, CH₂[PO(OC₃H₇-i)₂]₂; reaccionando con una cantidad molar doble de sodio y luego con 2 equivalentes de bromuro metílico. Sin embargo, bajo las condiciones empleadas para la reacción precedente, se obtuvo una mezcla de (CH₃)₂C(PO(OC₃H₇-i)₂)₂; CH₃CH(PO(OC₃H₇-i)₂)₂; CH(PO(OC₃H₇-i)₂)₂.

B) CONVERSION A ACIDO ISOPROPILDIFOSFONICO.

Se disolvió una muestra de 18 gramos (0,48 mol) de isopropildifosfonato tetraisopropílico analíticamente puro, (CH₃)₂C(PO(OC₃H₇-i)₂)₂ en 150 ml de ácido clorhídrico concentrado y se reflujo durante 4 horas. Se concentró la solución a un volumen constante con un evaporador por centelleo y se retiraron pequeñísimas cantidades de agua mediante doble azeotropía con 29propanol. El material cristalino que quedaba fué filtrado y lavado con

- 30. una mezcla 1:1 de acetona-éter, produciéndose 9,3 gramos

322643

-5



de ácido isopropildifosfónico, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{PO}(\text{OH})_2)_2$, P.f. 228,5-229,5°C, producción 95,5%. Análisis calculado para $\text{C}_3\text{H}_{10}\text{O}_6\text{P}_2$: C, 17,66; H, 4,94; P, 30,36. Observado C, 17,7; H, 5,0; P, 28,9.

5.

EJEMPLO IV

A) PREPARACION DE BENCIL-METILDIFOSFONATOTETRAISOPROPILICO

- Se dispersó sodio, 16,09 gramos (0,7 mol) en 150 ml de tolueno hirviente contenido en un matraz de 3 cuellos y un litro de capacidad y provisto de untermómetro un embudo separador de tipo aditivo, descentrado, de 50 ml, un condensador Allihn y un agitador a elevada velocidad. La dispersión fué enfriada a 20°C y se añadieron a gotas 241,8 gramos (0,7 mol) de metildifosfonato tetraisopropílico, $\text{CH}_2(\text{PO}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-i})_2)_2$ a un ritmo tal que la temperatura de reacción pudiese controlarse y mantenerse a 25-30°C mediante enfriamiento externo con un baño de hielo seco. Cuando esta reacción su hubo completado, se calentó la mezcla de reacción a 100°C y se añadió a gotas bromuro bencílico (0,7 mol, 120 gramos) a la solución agitada. El calor desprendido por la reacción fué suficiente para mantener la temperatura a 100°C durante 20 minutos, después de lo cual empezó a descender lentamente. Se aplicó un manto de calentamiento al matraz de reacción y se mantuvo la temperatura a 60°C durante una hora. Luego se concentró la mezcla de reacción a un volumen constante en vacío y se disolvió el material restante en 700 ml de hexano, extrayéndose con agua hasta quedar libre de haluros. La reducción de la solución hexánica a un volumen constante en vacío produjo 260 gramos de bencil-metildifosfonato tetraisopropílico.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

322643 -5 FEB



$C_6H_5CH_2CH(PO(OC_3H_7-i)_2)_2$, producción 85,5%, N_D^{25} 1,4742.

Análisis calculado para $C_{20}H_{36}O_6P_2$: C, 55,29; H, 8,35;

P, 15,26. Observado: C, 56,48; H, 8,34; P, 14,41.

B). CONVERSION A ACIDO BENCIL-METILDIFOSFONICO.

- 5. Se disolvió una muestra de 72,6 gramos (0,167 mol) de bencil-metildifosfonato tetraisopropílico puro, $C_6H_5CH_2CH(PO(OC_3H_7-i)_2)_2$ en 500 ml de ácido clorhídrico concentrado y se refluyó durante 4 horas. Se redujo la mezcla de reacción a un volumen constante en un evaporador por centelleo y se separaron los últimos vestigios de agua y ácido clorhídrico añadiendo 3 porciones de 2-propanol y reduciendo el volumen después de cada adición. La masa cristalina que quedó en el matraz de evaporación fué filtrada y lavada con acetona, secándose luego en un desecador al vacío sobre una mezcla de gel de sílice e hidróxido potásico, quedando 43,7 gramos de ácido bencil-metildifosfónico, $C_6H_5CH_2CH(PO(OH)_2)_2$, p.f. 210-212°C, producción 98,2%; análisis: calculado para $C_8H_{12}O_6P_2$: C, 36,11; H, 4,55; P, 23,28. Observado: P, 36,20; H, 4,66; P, 23.5
- 10.
- 15.
- 20.

EJEMPLO V.

A). PREPARACION DE BROMO METILDIFOSFONATO TETRAISOPROPILICO

- 25. Se preparó una muestra de 0,5 mol de carbanión de metildifosfonato tetraisopropílico (sal sódica) de igual manera y empleando análogos aparatos de reacción a los de los anteriores ejemplos. Se añadió bromo (79,92 gramos, 0,5 mol) a gotas a la mezcla de reacción empleando el baño de hielo seco como anteriormente, para mantener una temperatura inferior a 30°C. Tras el completamiento de la
- 30. reacción, se concentró la mezcla a un volumen constante,

322643



- se disolvió en 600 ml de hexano y se extractó con agua hasta que el extracto quedó libre de haluro. La concentración de la solución hexánica produjo 200 gramos de material que era predominantemente bromo metildifosfonato tetraisopropílico, $\text{BrCH}(\text{PO}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-i})_2)_2$; producción, 95,4%. Aunque la purificación de este material por destilación fué algo difícil, un refraccionamiento repetido rectificó la mezcla, dando un producto puro, N_D^{25} 1,4594. Análisis calculado para $\text{BrC}_{13}\text{H}_{29}\text{O}_6\text{P}_2$: Br, 18,81; C, 36,89; H, 6,91; P, 14,64. Observado: Br, 18,10; C, 37,18; H, 7,15; P, 15,00.
- 5.
- 10.

B). CONVERSION A ACIDO BROMOMETILDIFOSFONICO.

- Se disolvió una muestra de 37,1 gramos (0,09 mol) de bromometildifosfonato tetraisopropílico, $\text{Br, CH}(\text{PO}(\text{OC}_3\text{-H}_7\text{-i})_2)_2$, contaminada con un pequeño porcentaje de dibromometildifosfonato tetraisopropílico, $\text{Br}_2\text{C}(\text{PO}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-i})_2)_2$ en 250 ml de ácido clorhídrico concentrado y se reflujo durante 5 horas. Después de la concentración de la solución ácida y de su azeotropía con 2-propanol para separar vestigios de agua, resultaron insatisfactorios varios intentos de cristalizar el producto viscoso (22 gramos, producción del 98,5%). A fin de obtener una muestra analítica, se añadió un exceso de anilina para convertir el ácido en la sal dianilínica. La sal fué purificada por recristalización a partir de una mezcla de agua y metanol. La sal dianilínica pura así obtenida fundió a 185-187°C. Análisis: calculado para $\text{BrC}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{P}_2\text{N}_2$: Br, 18,1; C, 35,39; H, 4,34; P, 14,1; N, 6,35. Observado: Br, 18,8; C, 35,0; H, 4,3; P, 14,8; N, 5,25.
- 15.
- 20.
- 25.

EJEMPLO VI

30. A). PREPARACION DE DICLOROMETILDIFOSFONATO TETRAISOPROPILICO

322643

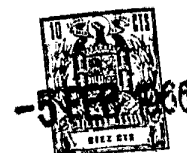


- Se preparó el carbanión de 1 mol (344,3 gramos) de metildifosfonato tetraisopropílico, $\text{CH}_2(\text{PO}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-i})_2)_2$ reaccionando cantidades molares iguales de metildifosfonato tetraisopropílico con sodio, empleando el mismo procedimiento general y aparato de reacción de los anteriores ejemplos. Se purgó cloro seco a la mezcla de reacción, que se mantuvo a 20-30°C a lo largo de la reacción exotérmica mediante enfriamiento externo con un baño de hielo seco. El desprendimiento de calor cesó al cabo de 45 minutos de reacción, consumiéndose un exceso de 100% de cloro durante este tiempo. La mezcla de reacción fué calentada a 70°C durante una hora y luego se agitó durante 2 días a temperatura ambiente. La resultante mezcla se concentró a un volumen constante, se disolvió en 800 ml de hexano y se extractó con agua hasta que el extracto quedó libre de haluros. La solución exánica fué secada con SO_4Mg y concentrada para producir 399 gramos de diclorometildifosfonato tetraisopropílico, $\text{Cl}_2\text{C}(\text{PO}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-i})_2)_2$, una producción del 94,5%. Este material cristalizó lentamente, dando un producto que fundió a 49,8-51°C. Se obtuvieron una densidad de 1,543 a 25°C y un índice de refracción de 1,4518 también a 25°C, antes de solidificarse el producto. Análisis calculado para $\text{Cl}_2\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{P}_2$: Cl, 17,16; C, 37,79; H, 6,83; P, 14,99. Observado: Cl, 17,42; C, 37,89; H, 6,71; P, 14,6.

B). CONVERSION A ACIDO DICLOROMETILDIFOSFONICO.

- Se convirtió una muestra de 41,3 gramos (0,1 mol) de diclorometildifosfonato tetraisopropílico, $\text{Cl}_2\text{C}(\text{PO}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-i})_2)_2$ en ácido diclorometildifosfónico, $\text{Cl}_2\text{C}(\text{PO}(\text{OH})_2)_2$, refluendo con 250 ml de ácido clorhídrico con-

322643



- centrado. La solución ácida fué concentrada a un volúmen constante y sometida a una doble azeotropía con 2-propañol para separar los últimos vestigios de agua y ácido - clorhídrico. La resultante masa cristalina fué filtrada
5. y lavada con acetona, secándose luego en un desecador al vacío sobre gel de sílice e hidróxido potásico. Los 23,9 gramos (98% de producción) de ácido muy higroscópico así obtenidos fundieron a 249-251°C. Análisis calculado para $\text{Cl}_2\text{CH}_4\text{O}_6\text{P}_2$: Cl, 28,95; C, 4,91; H, 1,65; P, 25,30. Observado: Cl, 28,63; C, 4,85; H, 1,80; P, 25,0.
- 10.

La neutralización del anterior ácido con 4 equivalentes de hidróxido sódico produjo la sal tetrasódica, que fué aislada como el octahidrato. Análisis calculado (en seco) para $\text{Cl}_2\text{CO}_6\text{P}_2\text{Na}_2$: Cl, 21,3; C, 3,6; P, 18,6; Na, 27,6. Observado: Cl, 21,3; C, 4,0; P, 18,3; Na, 27,8.

15. EJEMPLO VII

A) PREPARACION DE DIBROMOMETILDIFOSFONATO TETRAISOPROPILICO

- Se obtuvo el metildifosfonato dibromado a partir de repetidos refraccionamientos de la mezcla de monobromo, $\text{BrCH}(\text{PO}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-i})_2)_2$ y productos dibromados,
20. $\text{Br}_2\text{C}(\text{PO}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-i})_2)_2$ mencionados en el ejemplo V. El dibromo metildifosfonato tetraisopropílico, $\text{Br}_2\text{C}(\text{PO}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-i})_2)_2$, tenía un N_D^{25} de 1,4710. Análisis calculado para $\text{Br}_2\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{P}_2$: Br, 31,89; C, 31,16; H, 5,63; P, 12,36.
25. Observado: Br, 31,2; C, 31,5; H, 5,72; P, 12,0.

B) CONVERSION A ACIDO DIBROMOMETILDIFOSFONICO.

- Se recuperó ácido dibromometildifosfónico mediante recristalización repetida de una mezcla de las sales anfínicas de un producto monobromado y dibromado con
30. un sistema disolvente de agua-metanol, como en el ejemplo

322643



- V (B). La sal obtenida fundió a 270-271°C. Análisis calculado para $\text{Br}_2\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{P}_2\text{N}_2$: Br, 30,74; C, 30,0; H, 3,48; P, 11,9; N, 5,39. Observado: Br, 29,5; C, 31,0; H, 3,8; P, 12,2; N, 5,4. La adición de dos equivalentes de hidróxido sódico a una solución acuosa de esta sal tuvo por resultado la formación de la sal disódica.
- 5.

EJMPLO VIII

A). PREPARACION DE 2-CARBOYOXI-ETILDIFOSFONATO TETRAISOPROPILICO.

10. Se preparó una dispersión sódica dispersando 22,9 gramos (1 mol) de sodio en tolueno hirviente contenido en un matraz de 3 cuellos y un litro de capacidad, provisto de un termómetro, un agitador a elevada velocidad, un embudo separador de tipo aditivo descentrado de 50 ml y un
15. condensador Allihn. Se empleó un baño de hielo seco para mantener las temperaturas en el nivel deseado durante la reacción. Después de que la dispersión se hubo enfriado a 25°C., se añadieron a gotas 344,33 gramos (1 mol) de metildifosfonato tetraisopropílico, $\text{CH}_2(\text{PO}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-i})_2)_2$ al
20. recipiente de reacción durante un periodo de 45 minutos, manteniendo la temperatura de reacción a 20-30°C mediante inmersión parcial del matraz de reacción en el baño de hielo seco. La reacción se completó 10 minutos después de que se habían añadido todo el ester inicial. Luego se agregó a gotas un mol (122,55 gramos) de cloroacetato etílico
25. ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOCH}_2\text{Cl}$) a la solución durante un periodo de 30 minutos, controlando de nuevo la reacción exotérmica con el baño de hielo seco. Después de la adición de todo el cloroacetato etílico, se calentó la mezcla a 60°C durante
30. una hora. Luego se separó el disolvente bajo vacío y se

322643



disolvió el residuo en 600 ml de hexano y se extrajo con agua hasta que el extracto acuoso quedó libre de haluros. Se secó la solución hexánica con sulfato de magnesio anhidro, se concentró y luego se destiló para dar 5. 86 gramos del 2-carbetoxi-etildifosfonato tetraisopropílico, $C_2H_5OCOCH_2CH(PO(OC_3H_7-i)_2)_2$, N_D^{25} 1,4388, producción 20%. Análisis calculado para $C_{17}H_{36}O_8P_2$: C, 47,4; H, 8,4; P, 14,4%. Observado; C, 47,2; H, 8,7; P, 14,0.

B) CONVERSION A ACIDO 2-CARBOXIETILDIFOSFONICO.

10. Se disolvió una muestra de 43 gramos (0,1 mol) de 2-carbetoxi-etildifosfonato tetraisopropílico, $C_2H_5OCH_2CH(PO(OC_3H_7-i)_2)_2$ en 250 ml de ácido clorhídrico concentrado y se reflujo durante 4 horas. La resultante solución se concentró luego a un volumen constante en un evaporador por centelleo. Se separaron vestigios de agua y ácido clorhídrico añadiendo 2 porciones de 100 ml de 2-propanol y se concentró después de cada adición. Se obtuvo un total de 23,1 gramos (98,4% de producción) de material vítreo incoloro que tenía el 15. P^{31} teóricamente correcto y espectros de resonancia magnética nuclear protónica para el ácido 2-carboxi-etildifosfónico; pero reposando en un desecador al vacío no produjo un material cristalino. Análisis calculado para $C_3H_8O_8P_2$: C, 15,4; H, 3,5; P, 26,5. Observado: C, 15,8; 20. H, 3,8; P, 26,3.

25. Cada uno de los ácidos preparados anteriormente se convierten con gran facilidad en una forma salina mediante reacción con una base tal como hidróxido sódico, como se ilustra por ejemplo en el ejemplo VI. Los resultados 30. compuestos se comportan como excelentes materiales

322643



reforzadores de detergencia, como se menciona anteriormente e igualmente como se ejemplifica mas adelante.

- Como queda dicho, se ha sugerido ya la combinación de compuestos detergentes sintéticos con varias sales reforzadoras para producir composiciones detergentes reforzadas. Sin embargo, nadie ha empleado antes de esta invención la particular combinación de compuestos y proporciones aquí descrita que ofrece como ventajas -
5. una estabilidad contra el deterioro durante su almacenamiento y uso, elevado poder detergente y notable rendimiento en agua dura, así como unos excelentes resultados en cuanto a blancura y mantenimiento de la misma.
- 10.

- Estas y otras ventajas se consiguen de acuerdo con esta invención proporcionando unas composiciones detergentes consistentes esencialmente en un compuesto -
15. surfactante detergente orgánico y, como reforzador, una sal orgánica soluble en agua de uno de los nuevos compuestos anteriormente identificados, siendo la relación en peso entre reforzador y compuesto surfactante detergente del orden de 1:3 a 10:1 aproximadamente, proporcionando dicha composición en solución un pH de 8 a 12 aproximadamente. La relación preferida entre reforzador y dicho compuesto surfactante detergente es del orden de
20. 1:2 a 5:1 aproximadamente siendo el nivel óptimo de pH de
25. 9,5 a 11,5.

- Entre los compuestos surfactantes detergentes -
- orgánicos que pueden ser satisfactoriamente reforzados por compuestos preparados de acuerdo con esta invención, figuran los surfactantes detergentes aniónicos, no iónicos, anfóliticos y iónicos gemelos y mezclas de ellos.
- 30.

322643



(a) Los detergentes orgánicos aniónicos incluyen tanto a los jabonosos como a los no jabonosos.

Ejemplos de adecuados jabones son las sales sódicas, potásicas, amónicas y alquilolamónicas de ácidos grasos superiores ($C_{10}-C_{20}$). Particularmente útiles son las sales sódicas y potásicas de las mezclas de ácidos grasos derivados del aceite de coco y el sebo, es decir jabón de sebo y coco sódico o potásico.

Los detergentes sintéticos aniónicos no jabonosos pueden describirse ampliamente como las sales solubles en agua, particularmente las sales metálicas alcalinas, de productos de reacción sulfúricos orgánicos que tengan en su estructura molecular un radical alquilo que contenga de 8 a 22 átomos de carbono aproximadamente y un radical seleccionado del grupo consistente en radicales ésteres de los ácidos sulfónicos y sulfúrico (incluyéndose en el término alquilo los radicales acilos superiores). Importantes ejemplos de los detergentes sintéticos que forman parte de las composiciones preferidas de la presente invención, son los sulfatos alquílicos sódicos, especialmente los obtenidos por sulfatación de los alcoholes superiores (C_8-C_{18} átomos de carbono) producidos por reducción de los glicéricos de sebo o aceite de coco; alquilbencenosulfonatos sódicos o potásicos en los que el grupo alquílico contenga de 9 a 15 átomos de carbono aproximadamente, especialmente los de los tipos descritos en las patentes estadounidenses números 2,220.099 y 2.477.383; alquiligliceriletarsulfonatos sódicos, especialmente los éteres de los alcoholes superiores derivados del sebo y el aceite de coco; sulfatos y sulfonatos monoglicéricos

322643



- de ácidos grasos de aceite de colo sódico; sales sódicas o potásicas de ésteres ácidos sulfúricos del producto de reacción de un mol de alcohol graso superior (por ejemplo alcoholes de sebo o aceite de coco) y aproximadamente de 1 a 6 moles de óxido etilénico; sales sódicas o potásicas de sulfatos éteres óxidos alquilfenol-etilénicos con uno a 10 unidades de óxido etilénico por molécula y en los que los radicales alquilos contienen de 9 a 12 átomos de carbono aproximadamente; el producto de
5. reacción de ácidos grasos esterificados con ácido isetiónico y neutralizados con hidróxido sódico, en los que, por ejemplo, los ácidos grasos son derivados del aceite de coco; sales sódicas o potásicas de amida ácida grasa de un taururo metílico en el que los ácidos grasos, por ejemplo, son derivados del aceite de coco, y otros conocidos en el arte anterior, exponiéndose específicamente una serie de ellos en las patentes estadounidenses números 2.486.921; 2.486.922 y 2.386.278.
- 10.
- 15.
- (b) Detergentes sintéticos no iónicos.-Esta clase de
20. detergentes sintéticos pueden definirse ampliamente como compuestos alifáticos o alquilaromáticos que no se ionizan en solución acuosa.
- Por ejemplo, una clase bien conocida de detergentes sintéticos no iónicos puede obtenerse en el mercado con
25. el nombre comercial de "Pluronic". Estos compuestos se forman condensando óxido etilénico con una base hidrofóbica formada por la condensación de óxido propilénico con glicol propilénico. La porción hidrofóbica de la molécula, que naturalmente, exhibe insolubilidad en agua tiene un peso
30. molecular de 1200 a 2500 aproximadamente. La adición de -

322643



radicales policoxietilénicos a esta porción hidrofóbica tiende a incrementar la solubilidad en agua de la molécula en su conjunto y se conserva el caracter líquido del producto hasta el punto en que el contenido en políoxietileno es del 50% aproximadamente del peso total del producto de condensación.

Otros detergentes sintéticos no iónicos adecuados incluyen:

10. (1) Los condensados óxidos polietilénicos de alquil-fenoles, por ejemplo los productos de condensación de alquifenoles o dialquifenoles en los que el grupo alquílico contiene de 6 a 12 átomos de carbono aproximadamente en una configuración de cadena recta o ramificada, con óxido etilénico, hallándose presente dicho óxido etilénico en proporciones iguales a 8 a 25 moles de óxido etilénico por mol de alquifenol. El sustitutivo alquílico en tales compuestos puede ser derivado de propileno, diisobutileno, n-octeno o n-noneno polimerizados, por ejemplo.
20. (2) Los compuestos no iónicos derivados de la condensación de óxido etilénico con el producto resultante de la reacción de óxido propilénico y etanodiamina. Por ejemplo, los compuestos que contienen del 40 al 80% aproximadamente en peso de polioxietileno y tienen un peso molecular de 5.000 a 11.000 aproximadamente, resultantes de la reacción de grupos óxidos etilénicos con una base hidrofóbica constituida por el producto de reacción de etanodiamina y un exceso de óxido propilénico, teniendo dicha base un peso molecular del orden de 2.500 a
25. 3.000, son satisfactorios.
- 30.

322643



5. (3) El producto de condensación de alcoholes alifáticos de 8 a 18 átomos de carbono, en configuración de cadena recta o ramificada, con óxido etilénico, por ejemplo una condensación de óxido etilénico y alcohol de coco que tenga de 10 a 30 moles de óxido etilénico por mol de alcohol de coco, teniendo la fracción de alcohol de coco de 10 a 14 átomos de carbono.

10. (4) Oxidos aminos terciarios de cadena larga correspondientes a la siguiente fórmula general: $R_1R_2R_3N \longrightarrow O$, en la que R_1 es un radical alquílico de 8 a 18 átomos de carbono aproximadamente, y R_2 y R_3 son, cada uno de ellos, radicales metílicos o etílicos. La flecha de la fórmula es una representación convencional de un enlace semipolar. Ejemplos de óxidos aminos adecuados para su empleo en esta invención incluyen al óxido dimetildodecilamino, óxido dimetiloxtetilamino, óxido dimetildecilamino, óxido dimetiltetradecilamino y óxido dimetilhexadecilamino.

20. (5). Oxidos fosfínicos terciarios de cadena larga correspondientes a la siguiente fórmula general: $RR'R''P \longrightarrow O$, en la que R es un radical alquilo, alqueno o monohidroxi alquilo que tiene de 10 a 18 átomos de carbono en su longitud de cadena, siendo R' y '', cada uno de ellos, grupos alquilos o monohidroxi alquilos que contienen de 1 a 3 átomos de carbono. La flecha de la fórmula es una representación convencional de un enlace semipolar. Ejemplos de adecuados óxidos fosfínicos son los siguientes: el dimetildodecilfosfínico, dimetiltetradecilfosfínico, etilmetiltetradecilfosfínico, cetildimetilfosfínico, dimetilestearilfosfínico, cetile-

25.

30.

322643



5. tilpropilfosfínico, dietildodecilfosfínico, dietiltetradecilfosfínico, dipropildodecilfosfínico, di-(hidroximetil)dodecilfosfínico, di-(2-hidroxietyl)dodecilfosfínico, (2-hidroxietyl)metiltetradecilfosfínico, dimetileilfosfínico y dimetil-(2-hidroxietyl) fosfínico.

- (c) Detergentes sintéticos anfolíticos.-Esta clase de detergentes sintéticos puede describirse ampliamente como derivados de aminas alifáticas que contienen una cadena larga de 8 a 18 átomos de carbono aproximadamente, y un grupo solubilizante en agua aniónico, por ejemplo carboxil-sulfo ó sulfato. Ejemplos de compuestos que entran en esta definición con el 3-dodecilaminopropionato sódico y el 3-dodecilaminopropanosulfonato sódico.
- 10.

- (d) Detergentes sintéticos iónicos gemelos.- Esta clase de detergentes sintéticos puede describirse ampliamente como derivados de compuestos amónicos cuaternarios alifáticos en los que el radical alifático puede ser de cadena recta o ramificada y en los que uno de los sustitutos alifáticos contiene de 8 a 18 átomos de carbono aproximadamente, conteniendo otro un grupo aniónico solubilizante en agua, por ejemplo carboxilo, sulfo o sulfato. Ejemplos de compuestos que entran dentro de esta definición son el 3-(N,N-dimetil-N-hexadecilamonio)-propano-1-sulfonato y el 3-(N,N-dimetil-N-hexadecilamonio)-2-hidroxiopropano-1-sulfonato.
- 15.
- 20.
- 25.

- Los surfactantes detergentes aniónicos, no iónicos, anfolíticos y iónicos gemelos anteriormente mencionados pueden emplearse aisladamente o en combinación en la práctica de la presente invención. Las anteriores listas de ejemplos no pretenden ser completas sino méramente
- 30.

322643



ilustraciones específicas de los numerosos detergentes que pueden tener aplicación dentro del ámbito de esta invención.

- Los anteriores compuestos detergentes sintéticos orgánicos y los nuevos compuestos reforzadores de esta invención pueden formularse de acuerdo con cualquiera de las diversas formas de composición comercialmente deseables, por ejemplo las formas granular, en escamas, líquida o en tabletas.
- 5.
10. Las composiciones detergentes granulares de acuerdo con una versión de esta invención pueden contener un reforzador representativo y el ingrediente activo detergente en la relación de 1:3 a 10:1 en peso aproximadamente. La relación preferida entre reforzador e ingrediente activo detergente en el producto granular es de 1:2 a 5:1 aproximadamente.
- 15.
- Otra versión especial de esta invención es una composición detergente líquida que contenga también un reforzador y un ingrediente activo detergente en la relación de 1:3 a 10:1 aproximadamente, Por otra parte, las relaciones preferidas y los óptimos resultados en cuanto se mezclan el reforzador y el ingrediente activo detergente en relaciones en peso de 1:2 a 3:1 aproximada y respectivamente. La forma de sal potásica de los compuestos reforzadores es preferida para su empleo en composiciones líquidas reforzadas.
- 20.
- 25.
- Las composiciones detergentes que emplean los compuestos reforzadores de esta invención tienen una aplicación especial y desusadamente notable en el terreno de los detergentes líquidos reforzados. Este terreno presenta.
- 30.

322643 -5



- especiales problemas al formulador en vista de las peculiaridades inherentes a los sistemas acuosos y a los especiales requisitos de solubilidad de los ingredientes y mas especialmente su estabilidad en tales medios. Es
5. bien sabido, por ejemplo, que el tripolifosfato sódico, de notable comportamiento en composiciones granulares, se considera generalmente como inadecuado para detergentes líquidos reforzados. Tiene una propensión bastante fuerte a hidrolizarse en formas inferiores de fosfatos. Así, como
10. consideración práctica, ha habido necesidad de recurrir a una forma mas estable de fosfato, tal como la de los pirofosfatos metálicos alcalinos, por ejemplo, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ó $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Ha sido pues necesario a veces sacrificar las excelentes propiedades reforzadoras de tripolifosfato sódico a fin de preparar un producto detergente líquido reforzado mas estable.
- 15.

- En vista de la creciente aceptación por el público general de los detergentes líquidos reforzados prácticamente para todas las situaciones de lavado y limpieza,
20. incluyendo el lavado de ropas y el de platos, representa una notable contribución de esta invención el que pueda disponerse de un producto detergente líquido reforzado y perfeccionado que ofrezca niveles de detergencia comparables y en ciertos aspectos superiores a un producto líquido reforzado de tripolifosfato sódico o pirofosfato potásico, sin el enojoso problema de la estabilidad.
- 25.

- La mayoría de los detergentes líquidos reforzados comercialmente obtenibles en la actualidad están basados en agua o tienen una mezcla de agua y alcohol como vehículo líquido. Tales vehículos pueden emplearse en la fór-
- 30.

322643

-5F



mulación de un producto detergente líquido reforzado de acuerdo con esta invención, sin temor de encontrar problemas de estabilidad. En consecuencia, una composición detergente líquida reforzada de muestra de esta invención puede consistir esencialmente en un compuesto reforzador ácido metildifosfónico sustituido de esta invención y un surfactante detergente en las relaciones anteriormente descritas, siendo el resto un vehículo, por ejemplo agua, una mezcla de agua y alcohol, etc.

5. En una formulación detergente acabada de esta invención, pueden añadirse en cantidades menores materiales que hagan al producto mas eficaz o mas atractivo. Los siguientes se mencional solo a modo de ejemplo..Puede añadirse una celulosa carboximetfílica sódica soluble

15. en cantidades menores para inhibir el depósito de suciedad. También puede añadirse un inhibidor de deslustramiento tal como benzotriazol o etiltiourea en cantidades de hasta el 2% aproximadamente, Pueden añadirse agentes fluorescentes, perfume y color, aunque no son esenciales

20. en las composiciones de la invención, en cantidades de hasta el 1% aproximadamente. También puede añadirse en cantidades menores un material alcalino o álcali tal como hidróxido sódico o hidróxido potásico como ajustadores suplementarios del pH. Tambien podrían mencionarse como adecuados aditivos el agua, agentes abrillantadores, sulfato sódico y carbonato sódico.

25. Generalmente se añaden también inhibidores de la corrosión. Los silicatos solubles son inhibidores muy eficaces y pueden añadirse a ciertas fórmulas de esta invención a niveles del 3 a 8% aproximadamente, Los sili-

30.

322643



5. catos metálicos alcalinos, preferiblemente potásicos o
sódicos, que tengan una relación en peso entre SiO_2 y
 M_2O de 1,0: a 2,81, pueden emplearse. En esta relación,
M se refiere al sodio o potasio. Un silicato sódico que
tenga una relación entre SiO_2 y Na_2O de 1,6:1 a 2,45:1
aproximadamente, es especialmente preferido por economía
y eficacia.

10. En la versión de esta invención que proporciona
un detergente líquido reforzado, puede resultar deseable
a veces un agente hidrotrópico. Adecuados hidrotropos
son las sales metálicas alcalinas solubles en agua de sul-
fonato de tolueno, sulfonato de benceno y sulfonato de
xileno. Hidrotropos preferidos son los toluenosulfonatos
potásicos y sódicos. La sal hidrotropo puede añadirse, si
15. se desea, a niveles del 0 al 12% aproximadamente, Aunque
un hidrotropo no será necesario ordinariamente, puede aña-
dirse si así se desea por cualquier razón, tal como la
producción de un material que retenga su homogeneidad a
una baja temperatura.

20. Las siguientes composiciones, en las que los por-
centajes son en peso, servirán para ilustrar pero no limi-
tar esta invención. Cada una de las composiciones de los
ejemplos da en solución un pH del orden deseado de 8 a 12
aproximadamente.

25. EJEMPLO IX

Una excelente formulación detergente líquida re-
forzada de acuerdo con esta invención tiene la siguiente
composición: 6,0% de dodecibencenosulfonato sódico (sien-
do el radical dodecil un polipropileno, predominantemente
30. tetrapropileno con un promedio de 12 átomos de carbono),

322643



6,0% de óxido dimetildodecilamino, 20,0% de etildifosfato trisódico, 8,0% de tolueno sulfonato potásico, 3,8% de toluenosulfonato potásico, 3,8% de silicato sódico (relación entre SiO_2 y Na_2O de 2,45:1), 0,3% de hidroxietilcelulosa carboximetilica y el resto agua.

5. El rendimiento de esta composición detergente es excelente en ensayos de lavado de ropa, así como en evaluaciones en lavados de platos. Su resistencia a la hidrolisis permite unos lavados mas claros así como una duración en almacenamiento mas prolongada, puesto que el nuevo compuesto reforzador permanece en su forma activa a todo lo largo del ciclo de lavado, a pesar de las grandes cantidades de agua presentes.

EJEMPLO X

15. Una excelente composición detergente granular que da unos notables resultados en cuanto a limpieza y mantenimiento de la blancura en situaciones de lavado, contiene los siguientes ingredientes en los porcentajes en peso indicados: 12,5% de dodecilbencenosulfonato sódico (grupo dodecilo derivado de tetrapropileno), 5,0% de Tergiol 12-p-12 (producto de condensación de 12 moles de óxido etilénico con un mol de fenol dodecílico), 49,0% de isopropilideno difosfonato trisódico, 6,0% de silicato sódico (relación $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ de 2:1), 13,8%, de sulfato sódico y el resto agua.

EJEMPLO XI.

30. Una composición detergente granular preparada de acuerdo con esta invención tiene las siguientes formulaciones: 7,5% de dodecilbencenosulfonatosódico (grupo dodecilo derivado de tetrapropileno), 2,0% de mezcla

322643



5 FEB 1966

de Pluronic I-64-F-68^x, 2,2% de ácido graso de aceite marino hidrogenado, 59,6% de monoclorometildifosfonato tetrasódico, 9,7% de silicato sódico (relación SiO₂:Na₂O de 2:1), 13,5% de sulfato sódico y el resto agua.

5. Productos de condensación de óxido etilénico con una base hidrofóbica formada por la condensación de óxido propilénico con glicol propilénico y con pesos moleculares de 3,000 y 8.000 aproximada y respectivamente.

10. Las características de rendimiento en los lavados de esta composición son excepcionalmente buenas desde el punto de vista del rendimiento general en cuanto a limpieza y mantenimiento de la blancura.

EJEMPLO XII

15. Otra composición detergente granular muy eficaz que ofrece un rendimiento igualmente bueno en el lavado de ropa en cuanto a blancura, limpieza y conservación de la primera, presenta la siguiente formulación: 20,0% de dodecibencenosulfonato sódico (grupo dodecilo derivado de tetrapropileno), 20,0% de una mezcla 1:1 de hexadecil-20. -2-hidroxitiosulfato y octadecil-2-hidroxitiosulfato, 20% de diclorometilenodifosfonato trisódico, 5,0% de silicato sódico (relación SiO₂: Na₂O de 2:1), 30,0% de sulfato sódico y 5,0% de agua.

EJEMPLO XIII

25. Un eficaz detergente líquido reforzado para empleo en agua fría, que también tiene un resultado excepcionalmente bueno como composición detergente para trabajos intensos, especialmente en los aspectos de limpieza y mantenimiento de la blancura, presenta la siguiente 30. composición: 12,0% de 3-(N,N-dimetil-N-amonio de coco)

322643



5. -2-hidroxipropano-1-sulfonato, 20,0% de etildifosfonato tripotásico, 3,8% de silicato sódico ($\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}=1,6:1$), 8,5 de tolueno sulfonato potásico, 0,3% de hidroxietilcelulosa carboximetílica sódica, 0,12% de tinte fluorescente, 0,15% de perfume, 0,02% de benzotriazon y 55,11% de agua.

EJEMPLO XIV

10. Una eficaz composición detergente granular reforzada, para uso con agua fría, de acuerdo con esta invención, presenta la siguiente composición: 17,0% de 3-(N,N-dimetil-N-hexadecilamonio)-propano-1-sulfonato, 45,0% de isopropilidenodifosfonato tripotásico, 6,0% de silicato sódico ($\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}=2,5:1$) 0,3% de carboximetilcelulosa sódica, 28,0% de sulfato sódico, 3,5% de
15. agua y el resto diversos materiales.

Se obtienen unos excelentes resultados en cuanto a conservación de la blancura y limpieza lavando con esta composición.

20. Se evaluaron 3 características diferentes en cuanto a rendimiento de los nuevos compuestos reforzados de esta invención. Estas características son limpieza, blancura y conservación de la blancura. A los efectos de esta invención, estos términos tienen los siguientes significados. El término "limpieza" significa
25. la capacidad de una composición de lavado reforzada de separar líneas o depósitos de suciedad profundamente empujados, tal como ocurre en los cuellos y puños. "Blancura" es un término mas general, que indica una medida de la capacidad de una composición de lavado reforzada
30. para blanquear zonas que están solo ligera o moderada-

322643



mente sucias. "Conservación o mantenimiento de la blanca-
ra" es un término empleado para describir la capacidad
de una composición de lavado reforzada para evitar que
la suciedad que ha sido retirada de los tejidos durante
5. el ciclo de lavado se deposite de nuevo sobre los mismos.
Seguidamente se describen específicos métodos de ensayo.

Las propiedades de limpieza de las nuevas sales
reforzadoras metilendifosfónicas sustituidas se descu-
brieron lavando camisas blancas ensuciadas de modo natu-
10. ral con composiciones de detergencia estandarizada y re-
forzadas con diferentes materiales reforzadores, incluyen
do los de esta invención. Las camisas de cuellos y puños
separables fueron usadas por sujetos varones bajo ordina-
rias condiciones durante 2 días laborables normales. Luego
15. se separaron los cuellos y puños y se lavaron en una peque-
ña máquina del tipo de agitador empleando soluciones acu-
osas de las composiciones detergentes objeto de evaluación.
Seguidamente se describan las específicas condiciones de
lavado.

20. Después de lavarse y secarse, se compararon vi-
sualmente los cuellos y puños con otros que habían sido
usados y ensucados análogamente, pero que se lavaron con
una composición detergente corriente. Esta comparación vi-
sual se hizo por un grupo de 5 personas no familiarizadas
25. con la estructura y finalidad del ensayo y que emitieron
sus juicios independientemente. Sus juicios visuales fue-
ron expresados en una escala que oscilaba de 0 a 10 y se
anotaron así los relativos rendimientos en cuanto a lim-
pieza.

30. Se emplearon triplifosfato sódico y pirofosfato

322643



tetrapotásico en los ensayos, debido a su amplia aceptación y uso en la industria. Estos dos compuestos han pasado a ser reconocidos como patrones de rendimiento de compuestos reforzadores. Los compuestos que igualan o sobrepasan a estos dos en cuanto a rendimiento reforzador se consideran como reforzadores dignos de tenerse en consideración.

5.

Como representativos de la nueva clase de compuestos reforzadores de esta invención, se seleccionaron y ensayaron los siguientes compuestos en esta serie de comparaciones. Etildifosfonato trisódico, isopropildifosfonato trisódico y diclorometildifosfonato trisódico. De esta manera, se determinó el rendimiento reforzador relativo de los nuevos compuestos de esta invención.

10.

15.

En esta serie de ensayos sobre limpieza, las composiciones detergentes constaban de un surfactante detergente y un reforzador. La concentración del surfactante en la solución de lavado fué constante al 0,03% en peso. Los reforzadores se emplearon también en la solución de lavado a una concentración del 0,03% en peso.

20.

Las soluciones de lavado tenían un pH de 10. El agua contenía 7 granos (equivalente CO_3Ca) por galón de dureza a una temperatura de 60°C y el ciclo de lavado duró 10 minutos.

25.

Los resultados de estos ensayos de limpieza se indican en la siguiente tabla I

322643



TABLA I

Evaluación de la limpieza empleando ABS como surfactante a una concentración del 0,3%; temperatura de 60°C

	Compuesto reforzador (concentración 0,03%)	Grados limpieza
5.	1. Etildifosfonato trisódico	2,9
	2. Isopropildifosfonato trisódico	1,8
	3. Pirofosfato tetrapotásico	1,4
	4. Diclorometildifosfonato trisódico	0,8
10.	5. Tripolifosfato sódico	0,7
	Tetrapropilenobencenosulfonato sódico.	

Un exámen de los datos sobre rendimientos indicados en la tabla I ilustra que cada uno de los compuestos de esta invención que fueron ensayados como reforzadores con ABS como surfactante detergente tuvo un rendimiento tan bueno o superior al del tripolifosfato sódico. El etildifosfonato trisódico y el isopropildifosfonato trisódico alcanzaron un nivel superior al del pirofosfato tetrapotásico bajo las específicas condiciones de ensayo.

Los valores absolutos presentados en la tabla I no son significativos por sí mismos. La significación principal de estos datos consiste en establecer el rendimiento relativo de cada uno de estos compuestos entre sí. Asimismo, como se indica anteriormente, solo se emplearon los elementos puramente esenciales de una composición reforzada, concretamente un surfactante detergente y un compuesto reforzador. En estas operaciones de ensayo no concurrieron otros auxiliares de detergencia bien conocidos, tales como agentes fluorescentes y

322643



blanqueadores, etc., a fin de no ocultar el rendimiento del reforzador.

- Se efectuaron otras evaluaciones sobre cuellos y puños como se describe anteriormente empleando surfactantes detergentes distintos al ABS. Los surfactantes detergentes que se emplearon en la solución de lavado en una concentración del 0,03% en peso, fueron el 3-(N,N-dimetil-N-hexadecilamonio)-propano-1-sulfonato, una mezcla 1:1 de hexadecil-2-hidroxitiosulfato y octadecil-2-hidroxitiosulfato y Tergitol-12-p-12, que es un producto éter polietilglicol dodecil-fenílico comercialmente obtenible, preparado por condensación de 12 moles de óxido etilénico con un mol de fenol dodecílico. Se emplearon como reforzadores el etildifosfonato trisódico (EDP) y el tripolifosfato sódico (STP). El EDP se empleó a una concentración en el agua de lavado del 0,03% y el STP se empleo al 0,03% y al 0,06%. La temperatura de la solución de lavado fué de 26,7°C y se ajustó a un PH de 11 con hidróxido sódico. De nuevo, la dureza del agua era de 0,11 gramos por litro y el ciclo de lavado duró 10 minutos. Los resultados se indican en la siguiente tabla II.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.

322643

-5



TABLA II

EVALUACION SOBRE LIMPIEZA.

	Surfactantes detergentes	Col.A STP/0,03%	Columna B EDP/0,03%	Columna C STP/0,06%
5.	1. Tergiol 12-p-12	3,9	6,4	6,1
	2. Mezcla 1:1 de hexadecil-2- -hidroxitiosulfato y octa- decil-2-hidroxitiosulfato	4,1	5,8	6,8
10.	3. 3-(N,N-dimetil-N-hexadeci- lamonio)-propano-1-sulfonato	7,5	8,4	7,4

Es evidente por la tabla II, al comparar la columna A con la columna B que a iguales concentraciones de reforzador del 0,03%, el EDP alcanzó unos grados de limpieza sustancialmente superiores al STP con cada uno de los surfactantes detergentes ensayados. Además, el rendimiento del EDP al 0,03% admite una favorable comparación con el STP a una concentración del 0,06%. La incrementada eficacia del EDP se ilustra así bajo las condiciones de ensayo empleadas.

Las muestras de cuellos y puños lavadas de acuerdo con las composiciones expuestas en la tabla II fueron evaluadas en cuanto a rendimiento sobre "blancura" de la siguiente manera. La "blancura" ha sido definida previamente.

Se efectuaron mediciones de blancura sobre las partes posteriores de los puños ensuciados de modo natural y lavados, con un reflectómetro fotoeléctrico comercialmente obtenible, es decir un Hunter Color and Color Difference Meter, fabricado por Gardner Laboratory, Inc., Bethesda (Maryland). Este instrumento está diseñado para

322643

-5 FEB



- distinguir diferencias de colores y funciona sobre el principio del colorímetro tristímulus en el que la reflectancia difusa de 45° de un haz luminoso incidente sobre una muestra de ensayo se mide a través de una combinación de filtros verde, azul y ámbar. El circuito eléctrico del instrumento está diseñado de tal manera que se lean directamente los valores de claridad y cromaticidad de la muestra de ensayo. El apartamiento del blanco, (tomándose el MgO como blanco patrón) de la muestra de ensayo, se calcula introduciendo los valores de blancura y cromaticidad así obtenidos en una completa fórmula matemática proporcionada por el fabricante, Se obtiene así una evacuación del rendimiento relativo comparado con una composición detergente standard para las formulaciones de ensayo. Estas se comparan luego con otros valores obtenidos de otras muestras.
- 5.
- 10.
- 15.

Una descripción mas completa de este instrumento y de su funcionamiento aparece en un libro de texto titulado Color in Business, Science and Industry, de Deane B. Judd, páginas 260-262, publicado por John Wiley & Sons, Nueva York, (1.952).

20.

Los datos así obtenidos se ofrecen en la siguiente te tabla III

322643



Evaluación de la blancura respecto a una composición de-
tergente patrón (unidades NBS^x).

Surfactante	Columna A	Columna B	Colm C
	STP al 0,03 %	EDP al 0,03%	STP al 0,06%
5. 1. Tergiol 12-p-12	+0,45	+0,44	+0,42
2. Mezcla 1:1 de hexadecil-2- -hidroxitiosulfato y octade cil-2-hidroxitiosulfato	+0,28	+0,55	+0,55
10. 3. 3-(N,N-dimetil-N-hexadecila monio) propano-1-sulfonato	+0,37	+0,96	+0,57
4. Composición patrón: benceno- sulfonato tetrapropilénico (60°C)	-	-	0
15. National Bureau of Standards Unit			

Las cifras sobre blancura presentadas en la ante-
rior tabla III ilustran los excelentes resultados en
cuanto a blancura obtenidos con composiciones de lavado
reforzadas con EDP y con varios surgactantes distintos.

20. Las cifras superiores indican unos mejores niveles de
blancura. Debe destacarse que para unas concentraciones
en peso iguales de los respectivos materiales reforzados,
es decir el 0,03% de STP y EDP, los valores de blan-
cura del EDP son comparables al Tergitol como surgactan-
te detergente o son muy considerablemente superiores, como

25. con los surfactantes detergentes segundo y 3º de la
tabla III (comparéense las columnas A y B). Además, una
comparación entre las columnas B y C muestra que los re-
sultados sobre blancura obtenidos con el EDP a una con-
centración del 0,03% admiten una comparación muy favora-
ble con los resultados sobre blancura obtenidos con el

30.



STP a una concentración del 0,06%. Se demuestra pues que el EDP es un reforzador mucho mas eficaz que el STP con diferentes surfactantes detergentes bajo las específicas condiciones de ensayo.

5. Se lavaron trozos sin ensuciar de tejido de terciopelo de algodón junto con los cuellos y puños sucios de los ejemplos 6 y 7 para llegar a una evacuación independiente de la propiedad de mantenimiento de la blancura de la composición de lavado reforzada objeto de ensayo.
10. La suciedad que aparece en los trozos de tela de terciopelo de algodón después de lavarse junto con los tejidos sucios, representa la suciedad que fué separada de estos últimos, suspendida en la solución de lavado y redepositada sobre los trozos de tela de terciopelo. Este tipo de suciedad redepositada sobre los tejidos es de considerable importancia y constantemente se están procurando mejoras en este aspecto.

- Se siguió el mismo procedimiento de medición en esta evaluación respecto al utilizado en la medición de blancura en la tabla III. El Hunter Color and Color Difference Meter se empleó de nuevo y las cifras de la siguiente tabla IV indican unidades de blancura calculadas a partir de datos obtenidos mediante graduación de la tela de terciopelo de algodón lavada y secada. Unos valores crecientes representan de nuevo mejores resultados.
- 20.
- 25.

322643

TABLA IV



Evaluación del mantenimiento de la blancura respecto a la composición detergente patrón; temperatura 26,7°C - (unidades NBS)

5.	Surfactante detergente	Columna A	Columna B	Column C
		STP/0,03%	EDP/0,03%	STP/0,05%
	1. Tergitol 12-p-12	+0,79	+0,88	+0,54
	2. Mezcla 1:1 de hexadecil-2-hidroxitiosulfato y octadecil-2-hidroxitiosulfato			
10.	-hidroxitiosulfato	+0,50	+0,87	+0,60
	3. Composición patrón: benceno sulfonato tetrapropilénico (60°C)	-	-	0

15. Los resultados sobre mantenimiento de la blancura obtenidos con el EDP al 0,03% son sustancialmente superiores a los conseguidos con el STP al 0,03% con cada uno de los dos surfactantes diferentes ensayados. Sin embargo, mas sorprendentes aún son los valores superiores en cuanto a mantenimiento de la blancura del EDP al 0,03%, columna B, respecto a los resultados obtenidos con utilización del STP a una concentración del 0,06%. No existe ninguna base firme para esperar este superior rendimiento del EDP sobre el STP en tan importante aspecto de la detergencia como es el mantenimiento de la blancura.

20. Los anteriores ensayos de lavado de ropas ilustran los excelentes resultados de detergencia generales alcanzados con los nuevos compuestos reforzadores de esta invención, basados en comparaciones con un reforzador.

30.



-5 FEB 1960

- de tripolifosfato sódico. Además, se obtienen resultados sobre rendimiento análogamente buenos en los terrenos de la limpieza, blancura y mantenimiento de la blancura cuando los compuestos metildifosfonatos sustituidos de
5. esta invención se emplean para reforzar otros surfactantes detergentes aparte de aquellos sobre los que se indican anteriormente datos sobre rendimientos, Aunque no completa, aparece anteriormente una lista de adecuados compuestos detergentes jabonosos y no jabonosos sintéticos,
10. que pueden emplearse. Además, los nuevos compuestos aquí descritos pueden usarse solos como reforzadores detergentes o bien emplearse en mezclas con otros materiales reforzadores orgánicos e inorgánicos.

15. Aunque se han ilustrado aquí los principios de esta invención por medio de ciertos ejemplos y ensayos específicos, no se pretende limitar con ellos el ámbito de la invención, sino exclusivamente en el sentido indicado en las siguientes reivindicaciones.

N O T A.

20. 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 ha
25. ce constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en EE.UU de A. acogándose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de invención por 20 años en España "Procedimiento para la prepara-
- 30.

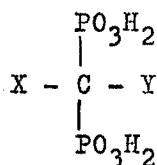
322643

-48-



ción de una composición de detergente reforzada", caracterizándose por lo siguiente:

5. 1ª.- "Procedimiento para la preparación de una composición de detergente reforzada", caracterizado porque se mezcla un compuesto surfactante detergente orgánico con un reforzador de fórmula general



10. en la que X e Y son seleccionados del grupo consistente en radical metilo, radical bencili, halógeno, un radical carboximetilénico e hidrógeno, siendo por lo menos uno de ellos distinto hidrógeno.

15. 2ª.-, Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque la relación entre el surfactante detergente orgánico y el reforzador es del orden de 1 : 3 a 10 ; 1 aproximadamente, proporcionando la solución un pH de 8 a 12.

20. 3ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª caracterizado porque la relación entre el surfactante detergente orgánico y el reforzador es del orden de 1 : 2 a 5 : 1 aproximadamente, proporcionando la solución un pH de 9,5 a 11,5.

25. 4ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el compuesto surfactante detergente orgánico, es seleccionado del grupo consistente en surfactantes aniónicos, no iónicos, anfóteros e iónicos gemelos y mezcla de ellos.

30. 5ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª,

322643

-5 FEB



caracterizado porque el compuesto surfactante detergente orgánico, comprende una sal metálica alcalina aniónica soluble en agua de un producto de reacción sulfúrico orgánico que tienen en su estructura molecular un radical alquilo de 8 a 28 átomos de carbono y un radical seleccionado del grupo consistente en radicales ésteres de ácido sulfónico y sulfúrico.

- 5.
- 6.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque el detergente activo aniónico es seleccionado del grupo consistente en sulfatos alquílicos metálicos alcalinos, en los que el sustitutivo alquílico contiene de 8 a 18 átomos de carbono, y alquilbencenosulfonatos metálicos alcalinos, en los que el grupo alquílico contiene de 9 a 15 átomos de carbono, aproximadamente.
- 10.
- 15.

7.- "Procedimiento para la preparación de una composición de detergente reforzada"; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

- 20.
- Esta Memoria consta de cuarenta y nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

-5 FEB. 1966

THE PROCTER & GAMBLE COMPANY.

J. GOMEZ AC BO Y MODET

Firmado: F. Hernández Rula