

355529

PATENTE DE INVENCION

Case 1036M.

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para preparar composi
ciones detergentes"



==.==.==.==.==.==.==.==.==.==

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

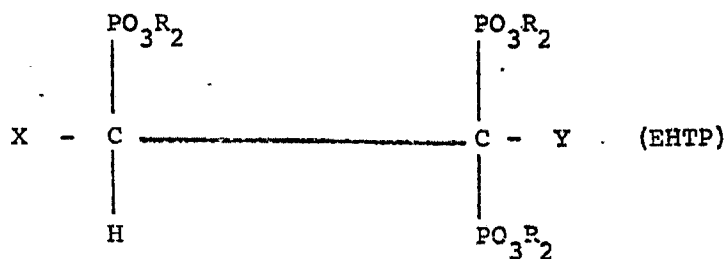
==.==.==.==.==.==.==.==.==.==

1035/11
Spain



La presente invención se refiere a una nueva clase de compuestos de órgano-fósforo. También se refiere a procedimientos para preparar dichos compuestos, así como a procedimientos para el tratamiento de agua empleando dichos compuestos. La presente invención también se refiere a composiciones de lavandería y a detergentes que contienen los compuestos de órgano-fósforo descritos más abajo.

Los nuevos compuestos son ácidos etanhidroxi-1, 1,2-trifosfónicos y sus derivados que tienen la siguiente fórmula general:

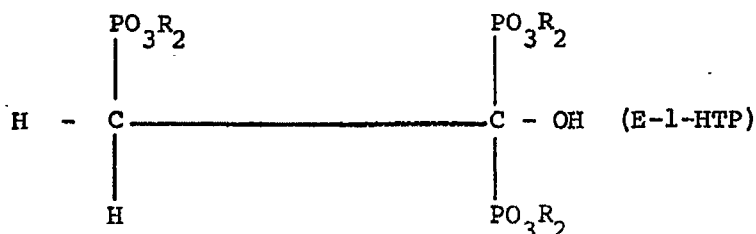


En donde X e Y se seleccionan del grupo que consiste de hidrógeno e hidroxilo de manera que cuando X es hidrógeno Y es hidroxilo y cuando X es hidroxilo Y es hidrógeno y en donde R se selecciona del grupo que consiste de hidrógeno, metal alcalino y radicales alquilo inferiores



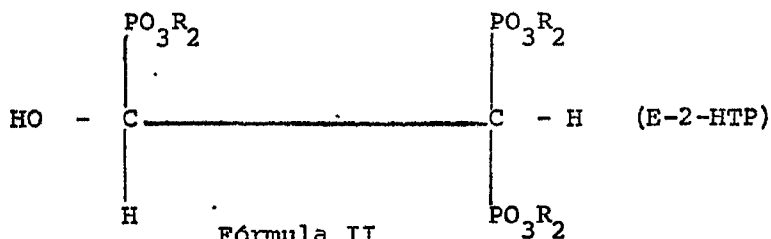
que tienen de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono.

De tal manera, se contemplan dentro de los términos de la presente invención los compuestos trifosfonato que tiene la fórmula:



Fórmula I

Así como compuestos que tienen la fórmula:



Fórmula II

En donde R tiene el significado descrito antes.

En los dibujos que se adjuntan, las figuras I a IV hay gráficas que ilustran las modalidades de la invención en la cual los compuestos anteriores se emplean útilmente como coadyuvantes de las composiciones detergentes. Se hace referencia a ellos, con mayor detalle, en lo sucesivo.

Los compuestos ilustrados por la fórmula I anterior, son denominados etan-1-hidroxi-1,1,2-trifosfonatos. El ácido representado por esta fórmula es ácido etan-1-hidroxi-1,1,2-trifosfónico. Ejemplos específicos de compuestos que quedan dentro de la contemplación de la fórmula I, son el etan-1-hidroxi-1,1,2-trifosfonato tri-



ácido trisódico; el etan-1-hidroxi-1,1,2-trifosfonato di ácido tetrasódico; etan-1-hidroxi-1,1,2-trifosfonato monoácido pentasódico; y etan-1-hidroxi-1,1,2-trifosfonato hexasódico. Las sales de metal alcalino correspondientes, tales como la sal de potasio y de litio pueden prepararse, y también quedan dentro del alcance de la presente invención.

Todavía otros ejemplos específicos de compuestos de la presente invención son: éster hexametílico de ácido etan-1-hidroxi-1,1,2-trifosfonato; éster hexa-isopropílico de ácido etan-1-hidroxi-1,1,2-trifosfonato; éster hexa-alílico de ácido etan-1-hidroxi-1,1,2-trifosfonato, éster hexa-ciclo-ciclo-hexílico de etan-1-hidroxi-1,1,2-trifosfonato; éster hexa-n-butílico de ácido etan-1-hidroxi-1,1,2-trifosfonato; y éster hexa-t-butílico de ácido etan-1-hidroxi-1,1,2-trifosfonato.

Los compuestos ilustrados por la fórmula II anterior, se denominan etan-2-hidroxi-1,1,2-trifosfonatos. El ácido representado por esta fórmula es ácido etan-2-hidroxi-1,1,2-trifosfónico. Ejemplos específicos de compuestos que quedan dentro de los alcances de la fórmula II son etan-2-hidroxi-1,1,2-trifosfonato triácido trisódico; etan-2-hidroxi-1,1,2-trifosfonato diácido tetrasódico; etan-2-hidroxi-1,1,2-trifosfonato monoácido pentasódico y etan-2-hidroxi-1,1,2-trifosfonato hexasódico.

Las sales de metal alcalino correspondientes, tales como las sales de litio y de potasio, también pueden



prepararse y quedan también dentro del alcance de esta invención. Todavía otros ejemplos específicos de compuestos de la presente invención son: éster hexametílico de ácido etan-2-hidroxi-1,1,2-trifosfonato; éster hexa-iso-propílico de ácido etan-2-hidroxi-1,1,2-trifosfonato; éster hexa-alílico del ácido etan-2-hidroxi-1,1,2-trifosfonato; éster hexa-ciclo-hexílico de ácido etan-2-hidroxi-1,1,2-trifosfonato; éster hexa-n-butílico de ácido etan-1-hidroxi-1,1,2-trifosfonato; y éster hexa-t-butílico de ácido etan-2-hidroxi-1,1,2-trifosfonato.

Los compuestos de ácido etanhidroxi-1,1,2-trifosfónico (utilizando las formas ácidas como representativas de todos los compuestos de la presente invención) tienen muchas aplicaciones útiles. Los compuestos tienen propiedades formadoras de complejos y secuestrantes valiosas, y por consiguiente, son útiles en aplicaciones múltiples de secuestradores tanto en situaciones industriales como domésticas. Es un propósito especial de la presente invención, por ejemplo, proporcionar un procedimiento novedoso para secuestrar iones que imparten dureza al agua, tales como iones calcio, magnesio, hierro y similares, y de tal manera ablandar el agua y además dejándola libre de los ingredientes que imparten dureza. Es bien sabido que hay muchas áreas industriales en donde los contaminantes metálicos, aún en cantidades muy pequeñas presentan problemas serios. Una discusión comprensiva de propiedades y aplicaciones de los agentes secuestradores puede encontrarse en un texto escrito por Stanley Chabarek y Arthur Martell titulado "Agentes Secues-

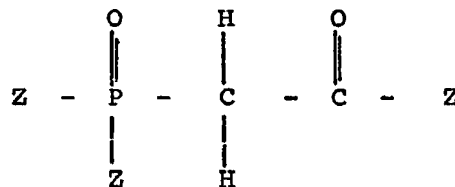


tradores Orgánicos" (Wiley & Sons., 1959). Una modalidad especialmente útil y valiosa de la presente invención comprende composiciones detergentes y de la lavandería sobresalientes, en las cuales los compuestos novedosos de la presente invención están presente como coadyuvantes de detergencia.

PREPARACION DE ACIDO

ETAN-1-HIDROXI-1,1,2-TRIFOSFONICO (E-1-HTP)

Los compuestos ilustrados en la fórmula I, es decir, los etan-1-hidroxi-1,1,2-trifosfonatos, se preparan haciendo reaccionar un compuesto que tenga la fórmula:



Fórmula III

En donde Z representa un grupo hidroxilo, cloro o bromo con por lo menos un compuesto que contenga fósforo inorgánico que sea ácido fosforoso H_3PO_3 , y/o un precursor de ácido fosforoso.

Los compuestos representados por la fórmula III incluyen ácido fosfonoacético, cloruro de fosfonoacetilo, cloruro de diclorofosfonoacetilo, bromuro de fosfonoacetilo, bromuro de dibromofosfonoacetilo.

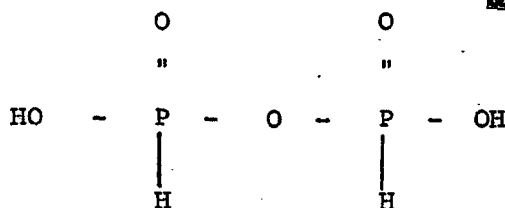
Los precursores de ácido fosforoso que pueden usarse en la presente invención solos o en mezcla con el H_3PO_3 se definen como compuestos que, por reacción con



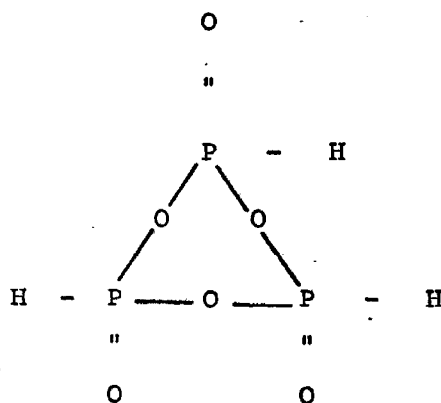
grupos hidroxilo procedentes de cualquier fuente (v.gr.en fósforo como en grupo fosfonato $-PO_3H_2$, en carbono como grupos carboxilo, $-COOH$, o en cantidades limitadas de agua) forman ligaduras anhídrido tal como fósforo-oxígeno-fósforo, fósforo-oxígeno-carbono o carbono-oxígeno-carbono, y algunas veces se están acompañadas por eliminación de ácido clorhídrico o un ácido carboxílico. Los precursores de ácido fosforoso pueden usarse ya sea como tales o pueden prepararse in situ añadiendo cantidades apropiadas de reactivos, tales como fósforo elemental, oxígeno y cloro.

Ejemplos de precursores de ácido fosforoso útiles aquí incluyen los halogenuros de ácido, tales como halogenuros fosforosos por ejemplo, mono-, di-, y tricloruros de fósforo, y los bromuros correspondientes. Los anhídridos de ácido fosforoso también son útiles en la presente invención como precursores de ácido fosforoso. Los anhídridos de ácido fosforoso son productos de la deshidratación de ácido fosforoso H_3PO_3 . Ordinariamente, los productos de deshidratación de ácido fosforoso están representados característicamente por una expresión que muestra el número de moléculas de agua que se han eliminado de una cantidad dada de ácido.

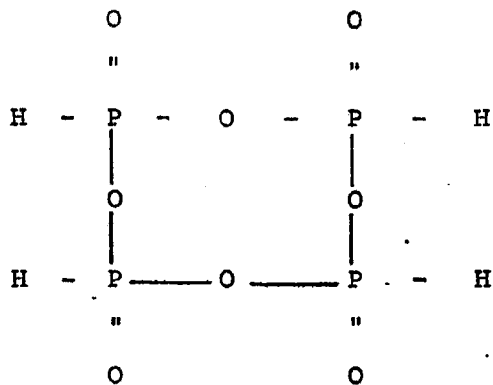
Por ejemplo, son referencias típicas a los anhídridos (a) $2 H_3PO_3 - 1 H_2O$ que definen una molécula de ácido pirofosforoso, es decir:



b) trimetafosfito $3 \text{H}_3\text{PO}_3 - 3 \text{H}_2\text{O}$



c) $4 \text{H}_3\text{PO}_3 - 4 \text{H}_2\text{O}$ que puede tomarse como representativo de una disposición molecular, tal como tetrametafosfito:



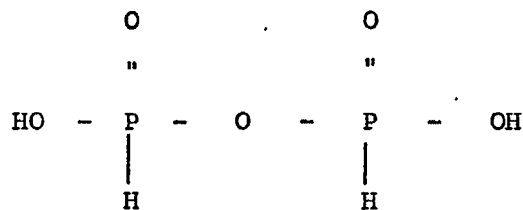
d) $4 \text{H}_3\text{PO}_3 - 6 \text{H}_2\text{O}$, que representa la forma más condensada de un anhídrido de ácido fosforoso, denominado anhídrido fosforoso, que tiene la fórmula P_4O_6 , un punto de fusión de $24 - 25^\circ\text{C}$., y que puede ser presentado estructuralmente como sigue:



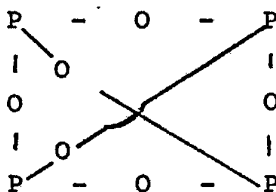
2 - 1988

De conformidad con la presente invención, el poder anhidrizante del sistema de reacción debe ser de alrededor de 1 a alrededor de 4, preferentemente de alrededor de 2.5 a 3.5 con el óptimo siendo 3. Para los propósitos de la presente invención, el término "Poder Anhidrizante" se define como el número total de ligaduras de anhídrido, potencial y actual en los reactivos, por mol de ácido etan-1-hidroxi-1,1,2-trifosfónico formado mediante la reacción.

Las ligaduras anhídrido potenciales son aquellas que ocurren, por ejemplo, en los halogenuros de ácido, tales como los cloruros de ácido o bromuros de ácido. Pueden estar presentes como $\begin{matrix} | \\ - P - Cl \\ | \end{matrix}$ o como $\begin{matrix} O \\ | \\ - C - Cl \\ | \end{matrix}$. Cada una de dichas mitades es capaz de formar en el sistema de reacción una ligadura de anhídrido como $P - O - P$, $P - O - C$, ó $C - O - C$. Por consiguiente, un halogenuro de ácido, tal como $\begin{matrix} | \\ - P - Cl \\ | \end{matrix}$ ó $\begin{matrix} O \\ | \\ - C - Cl \\ | \end{matrix}$ contribuye con una unidad de poder anhidrizante a la mezcla de reacción. Si uno de los reactivos ya contiene una ligadura actual de anhídrido, v.gr. la ligadura $P - O - P$ en:



Este reactivo contribuye con una ligadura anhidrizante ó unidades anhidrizantes al sistema de reacción. En



Se han descubierto dos criterios esenciales en relación con la reacción entre el compuesto de la fórmula III y H_3PO_3 o un precursor del mismo: (1) los reactivos anteriores deben estar presentes en una proporción que provea una relación atómica general de carbono a fósforo (C:P) en los reactivos de alrededor de 2:3 y (2) los reactivos deben encontrarse presentes en una proporción que provea de un poder anhidrizante (definido más abajo) de alrededor de 1 a alrededor de 4 por cada mol de ácido etan-1-hidroxi-1,1,2-trifosfónico formado por la reacción.

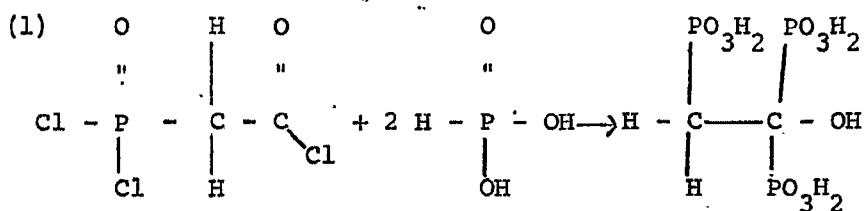
Una relación atómica de carbono a fósforo de alrededor de 2:3 en la reacción, es esencial. Si esta proporción se excede significativamente, es decir, si hay un exceso de compuestos de partida de carbono (Fórmula III) o del ácido fosforoso (o precursor de ácido fosforoso), el producto final está contaminado por ácido fosfonoacético o ácido fosforoso. Cualquiera de las dos impurezas es indeseable, y la primera es particularmente difícil de separar.

Para cada sistema de reacción, es necesario ajustar la cantidad de cada reactivo para garantizar que se cumpla con la proporción atómica de C:P de alrededor de 2:3. Esta necesidad se discute con más detalle a continuación y se ilustra mediante ejemplos.



virtud de estas ilustraciones, deberá notarse, a manera de ejemplo adicional, que el poder anhidrizante contribuido a una reacción por un mol de P_4O_6 es 6, y por un mol de PCl_3 es 3.

Dentro de los términos más amplios de la presente invención el sistema de reacción puede comprender dos reactivos, o tres reactivos, o más, con tal que se cumplan los requerimientos del sistema de reacción anterior, es decir, la proporción atómica C:P y poder anhidrizante. Los sistemas de reacción siguientes ilustran la flexibilidad del procedimiento novedoso de la presente invención.

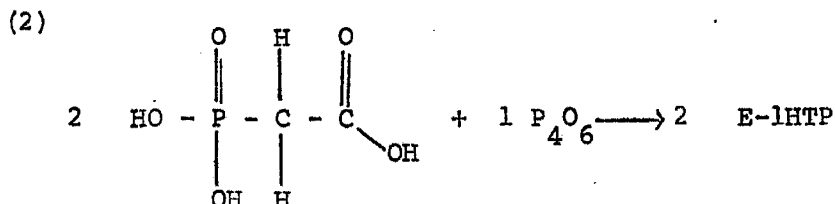


Los reactivos empleados (izquierda de la ecuación (1)) involucran un total de dos átomos de carbono y tres de fósforo, es decir, C:P = 2:3 satisfacción de la primera condición para construir el ácido etan-1-hidroxi-1,1,2-trifosfónico. El primer reactivo es un cloruro de ácido que contiene dos ligaduras anhídrido potenciales (P-Cl) en el átomo de fósforo y una ligadura anhídrido potencial (C-Cl) en el átomo de carbono; un mol de este reactivo, por consiguiente contribuye con tres unidades de poder anhidrizante por mol de etan-1-hidroxi-1,1,2-trifosfonato (EHTP) producido, que satisface la segunda condición esencial para fabricar el ácido etan-1-hidroxi-

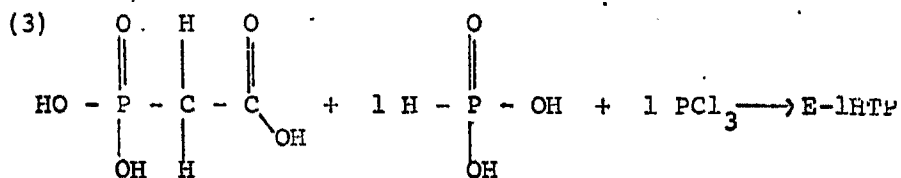
27 JUN



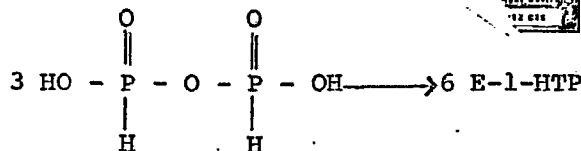
1,1,2-trifosfónico.



Dos mol de ácido fosfonoacético contienen cuatro átomos de carbono y 2 átomos de fósforo cuando se mezclan con un mol de P_4O_6 , la proporción atómica C:P de el sistema de reacción es 4:6 ó 2:3. El ácido fosfonoacético no contribuye con poder anhidrizante al sistema. Esto significa que el poder anhidrizante requerido debe ser aportado por el otro reactivo, es decir, el P_4O_6 . De hecho un mol de P_4O_6 contribuye con seis unidades (P - O - P) de poder anhidrizante, 3 por cada mol de etan-1-hidroxi-1,1,2-trifosfonato producido. De tal manera, ambas condiciones para el rendimiento máximo de ácido etan-1-hidroxi-1,1,2-trifosfónico han sido llenados C:P = 2:3 y poder anhidrizante de 3 por cada mol de ácido de etan-1-hidroxi-1,1,2-trifosfónico producido.



Mezclando estos tres reactivos en proporción molar 1:1:1, se satisfacen ambas condiciones: la proporción C:P es de 2:3 y el mol de PCl_3 suministra tres unidades de poder anhidrizante por mol de ácido etan-1-hidroxi-1,1,2-trifosfónico producido.



Utilizando los cuatro reactivos anteriores en proporciones molares 6:1:5:3, se suministra un total de 12 átomos de carbono por cada 18 átomos de fósforo usados, por consiguiente, hay una proporción atómica C:P de 2:3.

Los cinco mols de PCl_3 suministran 15 unidades (5 multiplicado por 3 ligaduras de P-Cl) de poder anhidrizante, los tres mols de ácido pirofosforoso suministran 3 unidades de poder anhidrizante, por consiguiente, un total de 18 unidades de dicho poder por 6 mols de ácido etan-1-hidroxi-1,1,2-trifosfónico producido, es decir, 3 de dichas unidades por cada mol de ácido etan-1-hidroxi-1,1,2-trifosfónico.

De acuerdo con la presente invención, es necesario realizar la reacción en presencia de un solvente orgánico, inherte, polar. Cualquiera de tales solventes puede ser usado, pero preferiblemente el solvente debe tener también un alto punto de ebullición, es decir tener un punto de ebullición en exceso de aproximadamente 100°C . Materiales tales como tetrahidrofurano, éter-din-propílico y dioxano pueden ser usados satisfactoriamente, pero debido a sus bajos puntos de ebullición son menos preferidos. La consideración práctica en lo que respecta al punto de ebullición es que si el solvente es expulsado por ebullición durante la reacción, deben



tomarse los pasos necesarios para reemplazar continuamente el solvente expulsado.

La reacción es una reacción complicada. Se sabe, por ejemplo, que la reacción procede a través de un reacondicionamiento molecular complicado que involucra productos de reacción intermedios de anhídrido. El requerimiento de un solvente polar para la reacción se basa, en parte en la necesidad de disolver los intermedios de anhídrido involucrados en la reacción. Si estos intermedios de anhídrido no son por lo menos parcialmente disueltos, una segunda fase líquida rica en intermedios de anhídrido tiende a formarse y a separarse. Esta segunda fase líquida es tan viscosa que puede interferir con la agitación necesaria para el rápido contacto entre los reactivos y para la rápida transferencia de calor de manera que se pueda mantener la temperatura dentro de la escala preferida que se describe más adelante. Cuando se usan solventes no polares, tales como los hidrocarburos, o los clorocarburos casi no polares, tales como el pentacloro etano, la segunda fase líquida es prácticamente inagitable, tal como si no se hubiese añadido solvente alguno. Los cloro carburos de polaridad ligeramente más alta, sin embargo, tales como el s-tetracloroetano, éteres tales como el n-butilo o fenilo, o aún el nitrobenceno relativamente polar proporcionan una cantidad limitada de fluidez de manera que es posible la agitación adecuada, aunque resulta difícil. Los solventes relativamente mas polares,

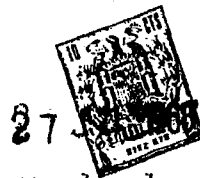


27 JUN 1968

o los polieters tales como el éter bis-2-metoxietílico, sulfona de tetrametileno, sulfona de di-n-propilo, y similares disuelven una cantidad mayor de los reactivos, afinan la mezcla en mayor grado y en consecuencia proporcionan una transferencia de material y de calor mas efectiva, permitiendo también la cristalización de -E-l-HTP o de un condensado del mismo para formar una suspensión facilmente agitable y para inducir mejor terminación de la reacción dentro de un tiempo dado.

Además de ser polar el solvente tiene que ser inerte a los reactivos y a los productos intermedios de la reacción. Por ejemplo, la dimetilformamida, que pudiera ser adecuada a causa de que es un compuesto polar de alto punto de ebullición, no puede utilizarse de acuerdo con la presente invención a causa de que reacciona y consume algunos de los reactivos tales como el PCl_3 , P_4O_6 , y trimetafosfita formando productos indeseables.

Los materiales que se prefieren como solventes en el sistema de reacción son compuestos tales como di-n-propil sulfona, tetrametilen sulfona, óxido de dibutilo, éter bis-2-metoxietílico (diglima), nitrobenéno, 1,1,2,2-tetracloroetáno y óxido de difenilo. De estos, la n-propil sulfona, tetrametilen sulfona, y el éter 2,2'-dimetoxidietílico son los mas preferidos. Otras sulfonas pueden ser usadas también juntas con otros compuestos éter de alquilo o arilo inferiores.



27

La polaridad requerida en el solvente excluye muchos solventes orgánicos de la presente aplicación. Además, del requerimiento de que sean inerte a los reactivos y a los productos intermedios de anhídrido es también esencial y de la misma manera excluye aún mayor número de solventes orgánicos. Este último requerimiento por si mismo excluye muchas clases de compuestos tales como: (1) ácidos, anhídridos, o haluros de ácido que no sean los específicamente requeridos para hacer el producto deseado ya que reaccionarían en forma análoga y complicarían la mezcla, (2) aldehídos y cetonas que entrarían en reacciones las cuales equivaldrían a convertir el $>C=O$ a $>C(OH)PO_3H_2$; (3) alcoholes, primarios y secundarios aminorados debido a que son acilados por los haluros de ácido o por los anhídridos. Así, todos estos compuestos (y muchos otros) reaccionan de alguna manera consumiendo reactivos y produciendo impurezas indeseables. Ciertos otros compuestos orgánicos polares han sido probados y encontrados reactivos, son estos, acetonitrilo, formamida, dimetilformamida, y dimetilsulfoxido. Por lo tanto, no es sorprendente que solamente algunas pocas clases de compuestos hayan resultado satisfactorios, estos incluyen éteres, incluyendo poliéteres tales como la diglicima, clorocarburos que tienen alguna polaridad, compuestos nitroaromáticos y sulfonas.

Se ha descubierto que la cantidad de solventes que es usada no es crítica por si misma, con tal de que



se utilice suficiente para proveer agitación adecuada. Así, la reacción resulta en la formación de E-1-HTP aún si están presentes cantidades pequeñas de solventes. Como regla general, sin embargo el solvente debe ser usado a un nivel desde aproximadamente 1/2 hasta aproximadamente 5, y preferiblemente desde 1 hasta 3 veces el peso de los reactivos.

La mezcla de reacción se calienta a una temperatura en la escala desde aproximadamente 50°C hasta aproximadamente 160°C durante un período desde aproximadamente 1 hora hasta aproximadamente 48 horas. Preferiblemente, la temperatura de reacción está en la escala de aproximadamente 90°C a aproximadamente 140°C y la duración estando en la escala de aproximadamente 2 horas hasta aproximadamente 22 horas.

Si se usan temperaturas menores de 50°C, se requerirán tiempos muy largos o la reacción no será completa.

Las temperaturas por encima de 160°C deben evitarse ya que causan la formación de compuestos de fosfato los cuales, para los propósitos de la presente invención, son considerados como impurezas. Por supuesto, si el uso final que va a darse al compuesto etan-1-hidroxi-1,1,2-trifosfonato puede tolerar la presencia de estos productos intermedios de reacción, entonces la presente invención puede practicarse fuera de los límites de temperatura y tiempo mencionados anteriormente sin apartarse del alcance y del espíritu de la presente invención.



Así, por ejemplo si se desea preparar una mezcla de reacción partiendo de una mezcla de fosfatos y fosfitos (algunos productos intermedios de la reacción se cree que son fosfitos) juntos con ácido etan-1-hidroxi-1,1,2-trifosfónico, entonces las condiciones de la reacción pueden ser ajustadas convenientemente para proveer tales composiciones.

Aunque los reactivos específicos pueden variar-se para preparar el ácido etan-1-hidroxi-1,1,2-trifosfónico de la manera mencionada anteriormente, las reacciones tienen en común el hecho de que en los solvente preferidos la reacción es de cristalización dirigida. En conexión con esta cristalización directiva en la di-n-propil-sulfona, por ejemplo se ha descubierto que la cristalización no ocurre tan fácilmente si el poder anhidrizante del sistema de reacción es significativamente menor que 3 unidades por mol de ácido etan-1-hidroxi-1,1,2-trifosfónico.

El material cristalino que se forma durante la reacción ha sido aislado e identificado como un condensado del ácido etan-1-hidroxi-1,1,2-trifosfónico. Actualmente, la composición química precisa del condensado no es conocida. Sin embargo, se sabe que el condensado es fácil y completamente hidrolizable al ácido libre el cual, a su vez, puede convertirse a cualquier forma de sal deseada por adición de material básico adecuado, por ejemplo hidróxido de sodio o de potasio, y similares. El ácido puede también convertirse fácilmente en un éster



por reacción del ácido anhídrido con ésteres tri alquil orto-carboxílicos o con diazometano en un solvente adecuado.

El producto final de reacción el ácido etan-1-hidroxi-1,1,2-trifosfónico ha sido bien caracterizado. La purificación del ácido etan-1-hidroxi-1,1,2-trifosfónico para propósitos de análisis fue efectuada mediante varias cristalizaciones partiendo de agua-metanol, como la sal Na_5H . La cristalización se continuó hasta que no había traza detectable de impureza alguna. El ácido etan-1-hidroxi-1,1,2-trifosfónico libre fue obtenido mediante intercambio iónico de la sal purificada Na_5H .

La caracterización de una muestra típica de etan-1-hidroxi-1,1,2-trifosfonato es la siguiente:

Peso molecular (en base de la sal Na_5H) 414

(± 21); teórico 396.

Análisis químico por vía húmeda: (de la sal Na_5H)

	<u>Encon-</u> <u>trado</u>	<u>Base</u> <u>Seca</u>	<u>Teórico Para</u> <u>C₂H₄Na₅O₁₀P₃</u>
Pérdida de Peso (139°C - 15 micras)	32.9	-	-
H ₂ O (Karl Fischer)	34.0- 32.6	-	-
Na	18.79	28.00	29.09
P	15.8	23.55	23.52
C	4.4	6.56	6.08
H	5.3	2.4	1.02

Mediante valoración ácido-base (de la sal Na_5H), el peso equivalente (base seca) = 66.7 - 69.6; teórico = 66.0.

El análisis estructural, mediante P^{31} y H^1 RM, es consis-



27

tente con el sistema AB_2X_2 . Para el etan-1-hidroxi-1,1,2-trifosfonato, A es fósforo de monofosfonato, B_2 los átomos de fósforo del difosfonato, y X_2 los protones del CH_2 .

Los datos para el ácido libre y la sal Na_3 son los siguientes:

Acido Libre: Delta para A = -23.0 ppm*, Delta para B_2 = -17.9 ppm*, Delta para X_2 = 7.3 ppm**, J_{AB} = 32 cps, J_{AX} = 19 cps, J_{BX} = 14 cps.

* Desviaciones químicas del fósforo relativas a 85% H_3PO_4 (sellado en capilar) como 0.00 ppm.

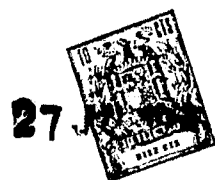
** Desviaciones químicas del proton relativas a tetrametilsilano (sellado en capilar) como 10.00 ppm.

Para la sal Na_3H_3 : Delta para A = -21.1 ppm*, Delta para B_2 = -18.6 ppm*, Delta para X_2 = 7.3 ppm**, J_{AB} no determinado, J_{AX} = 12 cps, J_{BX} = 14 cps.

* Desviaciones químicas del fósforo relativas a 85% H_3PO_4 (sellado en capilar) como 0.00 ppm.

** Desviaciones químicas del proton relativo a tetrametilsilano (sellado en capilar) como 10.00 ppm.

Como la sal Na_3 , los dos tipos de núcleos de fósforo estan separados solamente por 2.5 ppm. Por esta razón, el trabajo de desacoplamiento necesario para el análisis estructural fue llevado a cabo sobre el ácido libre (separación 5.1 ppm).

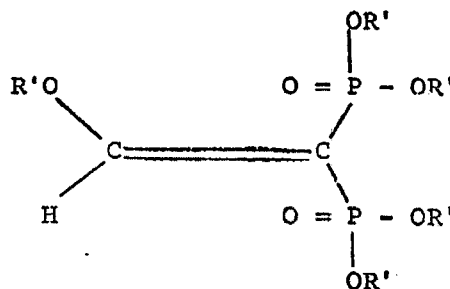


PREPARACION DEL ACIDO

ETAN-2-HIDROXI-1,1,2-TRIFOSFONICO (E-2-HTP)

Los compuestos representados en la Fórmula II, es decir, etan-2-hidroxi-1,1,2-trifosfonatos son preparados haciendo reaccionar tetra alquil eten-2-alcoxi-1,1-difosfonato con dialquil fosfito ácido en la presencia de un catalizador básico fuerte tal como sodio, potasio, litio y los hidruros de estos metales. La reacción debe conducirse a una temperatura en la escala desde aproximadamente 20°C hasta aproximadamente 100°C por un período desde aproximadamente 1 a 3 horas. Preferiblemente, la temperatura de reacción debe estar en la escala desde aproximadamente 30°C hasta aproximadamente 60°C y debe durar desde aproximadamente 1.5 hasta aproximadamente 2 horas. El producto de reacción formado así puede entonces convertirse al ácido por los procedimientos usuales, por ejemplo, mediante ebullición del producto de reacción con un exceso de un ácido haluro tal como HCl o HBr acuosos.

El reactivo tetra alquil eten-2-alcoxi-1,1-difosfonato tiene la siguiente fórmula:



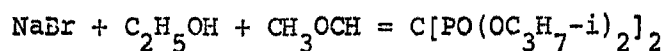
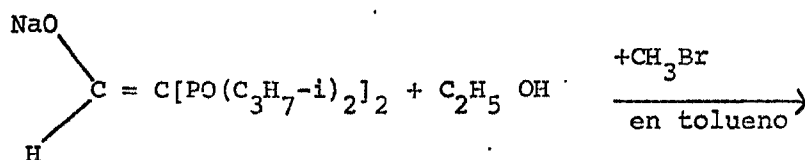
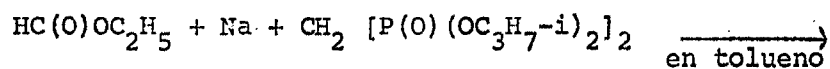
en la cual R' representa radicales alquilo inferiores



que tienen menos de 7 átomos de carbono y preferiblemente menos de 5 carbonos. Por ejemplo, R' puede ser metilo, etilo, propilo, i-propilo, butilo, i-butilo, pentilo, i-pentilo, hexilo, i-hexilo o heptilo y similares. Ejemplos de tales compuestos son: tetraisopropileno-2-metoxi-1,1-difosfonato, tetraisobutileno-2-etoxi-1,1-difosfonato y tetrahexileno-2-propoxi-1,1-difosfonato.

Como se ha visto en los ejemplos, los radicales R' no necesitan ser los mismos, un compuesto preferido siendo el tetraisopropileno-2-metoxi-1,1-difosfonato.

El material de partida fue preparado haciendo reaccionar formato de etilo, sodio, y tetraisopropilmetileno difosfonato en la presencia de disolvente tolueno. El $\text{NaOCH} = \text{C}(\text{PO}_3\text{R}'_2)_2$ resultante fue entonces alquilado mediante reacción con CH_3Br para formar NaBr + el compuesto metoxi deseado $\text{CH}_3\text{OCH} = \text{C}(\text{PO}_3\text{R}'_2)_2$ y bromuro de metilo. Una ecuación para el resultado global, tal como se entiende actualmente, se da a continuación, y un ejemplo de preparación es también mostrado.



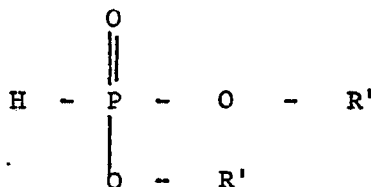
En la descripción anterior, los esteres de formato pueden ser substituidos por formato de etilo y otros



1958

derivados de ester para el tetraisopropilmetilen difosfato. La preparación de este material de partida no forma parte de la presente invención. El mismo puede prepararse de la manera siguiente o por cualquier otro procedimiento adecuado.

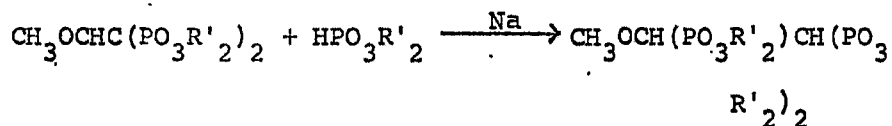
El dialquil fosfito ácido, $\text{HPO}_3\text{R}'_2$, tiene la fórmula siguiente



en la cual R' también representa un grupo alquilo inferior teniendo menos de 7 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, i-propilo, butilo, i-butilo, pentilo, i-pentilo, hexilo, i-hexilo y similares.

Los compuestos preferidos son aquellos en donde los grupos alquilo R' contienen menos de 5 átomos de carbono.

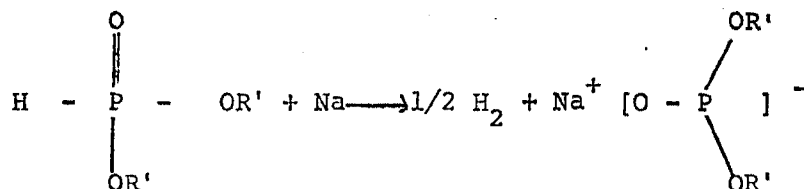
El paso en el cual se forma el éter metoxi deseado del 2-hidroxi trifosfonato es el siguiente:



Es necesario tener un catalizador básico fuerte presente durante la reacción. Como se mencionó arriba los adecuados incluyen metales alcalinos tales como sodio, potasio, y litio. Los hidruros correspondiente pueden también ser usados.



El catalizador básico fuerte, es decir, los metales, son empleados para proveer una pequeña cantidad de compuesto de fósforo coordinado triplicado. El compuesto coordinado cuadruplicado (dialquil fosfito ácido) se convierte al compuesto coordinado triplicado:



Probablemente tan pronto como el $[\text{OP}(\text{OR}')_2]^-$ se une a uno de los carbonos del doble enlace en la reacción global, un proton es tomado de otro HPO_3R_2 por el otro carbón del doble enlace regenerando así el ión $[\text{OP}(\text{OR}')_2]^-$.

Como se mencionó anteriormente, el producto de reacción de la reacción entre el fosfito y el éter insaturado comprende un ester alcoxi trifosfonato saturado. De acuerdo con la presente invención, el ester es hidrolizado para formar el correspondiente ácido libre. En una modalidad, un exceso de ácido clorhídrico acuoso es añadido al producto ester y calentado a una temperatura en la escala desde aproximadamente 105°C hasta 110°C por un período desde aproximadamente 2 horas hasta aproximadamente 8 horas.

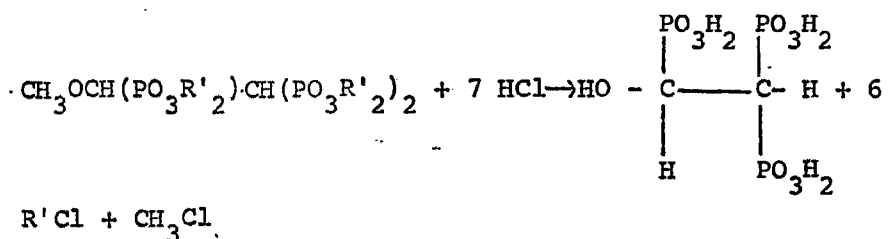
Se ha descubierto sorprendentemente que el radical alquilo inferior del grupo alcoxi fue también removido junto con los grupos ester fosfonato durante el paso de hidrolisis. Como resultado, del ester fue con-



vertido en ácido libre en una reacción de una sola etapa.

El grupo alcoxi alquilo se desprende y forma un haluro de alquilo correspondiente que puede separarse fácilmente del producto de reacción. También se encuentra presente ácido clorihídrico en exceso sin reaccionar en el sistema y puede separarse fácilmente y volverse a usar.

La etapa de hidrolisis de la reacción para la preparación de ácido etan-2-hidroxi-1,1,2-trifosfónico se da a continuación:



Los etanhidroxitrifosfonatos de la presente invención demuestran excelente estabilidad química bajo las condiciones probadas, las cuales incluyen soluciones fuertemente ácidas y soluciones fuertemente básicas así como blanqueadores de hipoclorito simulando condiciones de lavado.

Los siguientes ejemplos son ilustrativos de los procedimientos de la presente invención mediante los cuales se preparan los compuestos etan-1-hidroxi-1,1,2-trifosfonato y etan-2-hidroxi-1,1,2-trifosfonato. Dichos ejemplos no son en manera alguna limitativos de la descripción anterior. Realmente estos ejemplos son meramente ilustrativos y será evidente que los mismos, a su



vez, sugerirán y harán obvias otras modificaciones, todas las cuales quedan dentro del alcance de la presente invención.

En cada uno de los ejemplos siguientes en los cuales el producto de reacción fue ácido etan-1-hidroxi-1,1,2-trifosfónico, el poder anhidrizante del sistema de reacción estaba en la escala de 1:4 y la relación atómica carbono:fósforo fue aproximadamente 2:3.

EJEMPLO I

Este ejemplo involucra la preparación del ácido etan-1-hidroxi-1,1,2-trifosfónico mediante productos intermedios de anhídrido los cuales se reacomodan para formar compuestos con los enlaces fósforo-carbono. El poder anhidrizante de los reactivos usados fue suficiente no solamente para convertir el grupo carboxilo del ácido fosfónico acético a una unidad hidroxidifosfonato, si no suficientemente grande para hacer el equivalente de sustraer dos moléculas de agua de cada molécula de ácido etan-1-hidroxi-1,1,2-trifosfónico, $H_2O_3PCH_2C(OH)(PO_3H_2)_2$, dando por resultado la formación de un condensado que cristaliza de la solución.

Los reactivos fueron combinados en el orden siguiente:

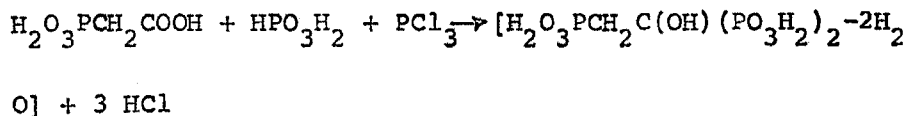
- (1) Di-n-propil sulfona, $n-PrSO_2$, 1000 g (3 ml. de solvente por g. de reactivos totales),
- (2) Acido fosfonoacético, $H_2O_3PCH_2CO_2H$, 147.4 g. (95% activo) = 1.0 mols,
- (3) Acido fosforoso, HPO_3H_2 , 83.3 g. (98.5% activo) = 1.0 mols, \bar{y} .



- (4) Tricloruro de fósforo, PCl_3 , 103 ml. = 1.18 mols (0.18 mols para equiparar el agua en (2) y (3)).

La mezcla de los tres primeros reactivos fue calentada, mientras se estaba agitando, a 85°C hasta formar una solución clara, y el PCl_3 se añadió lentamente. Después de 11 minutos, cuando habían sido añadidos 50 ml. de PCl_3 y la temperatura había subido hasta 98°C , la mezcla se transformó en dos capas líquidas, las cuales fueron mantenidas en contacto íntimo mediante agitación vigorosa. Durante la siguiente hora se añadió el resto del PCl_3 , la temperatura subió hasta 116°C y la capa líquida inferior cristalizó extensivamente. La mezcla se espesó a medida que se formó el segundo líquido, entonces se adelgazó a medida que el condensado que se formó fue cristalizado. La suspensión fue digerida durante un período adicional de 6 horas a 116°C , entonces enfriada a temperatura ambiente.

El producto sólido fue recuperado por filtración, lavado con éter etílico, y secado bajo nitrógeno. El rendimiento fue 307 g. (97%). Representando el condensado como $[\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{PO}_3\text{H}_2)_2\text{H}_2\text{O}]$, la reacción que había ocurrido puede escribirse en la forma siguiente:



Mediante valoración ácido-base, el producto sólido tenía una pureza de 79.4%, asumiendo que el compuesto valorado sea $[\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{PO}_3\text{H}_2)_2 - 2\text{H}_2\text{O}]$:

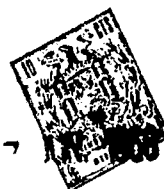


el 20.6% restante fue n-propilsulfona, $n\text{-PrSO}_2$, la cual fue, o bien retenida o incluida en el sólido como "solvente de cristalización". El análisis de una solución acuosa del sólido mediante espectro P^{31} RM reveló menos del 5% de HPO_3H_2 , correspondiendo el fósforo restante al etan-1-hidroxi-1,1,2-trifosfonato y/o su condensado.

Una porción del producto sólido anterior fue hidrolizada para convertir el condensado en ácido etan-1-hidroxi-1,1,2-trifosfónico neutralizada con hidróxido de sodio y purificada por cristalización. La muestra purificada de esta manera consistió en la sal Na_5H del etan-1-hidroxi-1,1,2-trifosfonato según los criterios siguientes:

- (1) Resonancia Nuclear Magnética (ambos P^{31} y H^1),
- (2) Peso molecular por descenso del punto de transición de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$,
- (3) Valoración ácido-base, y
- (4) Análisis elemental, relación C:P = 2:3.

La sal Na_5H de etan-1-hidroxi-1,1,2-trifosfonato fue comparada con tripolifosfato de sodio en habilidad para secuestrar calcio a 25°C por el método de Irani y Callis, Journal Physical Chemistry 64, 1398 (1960), excepto que se usó caprato en lugar de oxalato como indicador del punto final nefelométrico. Las eficiencias (en gs. de Ca por 100 gs. de sal Na anhidra) fueron las siguientes:



27

pH	8	9	10	11
Na ₅ H sal de E-1-HTP	5.2	24.3	24.1	24.4
Na ₅ P ₃ O ₁₀	-	7.5	8.1	7.9

EJEMPLO II

Las condiciones fueron similares a las del Ejemplo I, excepto que menos solvente (n-PrSO₂) y tiempos mas cortos fueron usados. Los reactivos fueron combinados en el orden siguiente:

- (1) Di-n-propil sulfona, n-PrSO₂, 200 cc, 2-1/2 ml. de solvente por gramo de reactivos,
- (2) Acido fosfonoacético, H₂O₃PCH₂COOH, 36.8 g. (95% activo) = 0.25 mols,
- (3) Acido fosforoso, HPO₃H₂, 20.8 g. (98.5% activo) = 0.25 mols,
- (4) Tricloruro de fosforo, PCl₃, 25.7 ml. = 0.29 mols (0.04 mols para equiparar H₂O en #2 y 3)

Los tres primeros reactivos indicados arriba fueron calentados, mientras se agitaba, hasta 95°C para formar una solución clara. El PCl₃ fue añadido a la mezcla de reacción durante un periodo de 40 minutos a la temperatura de 83 a 112°C. Durante la adición del PCl₃, la mezcla de reacción se transformó en 2 líquidos no miscibles y se espesó apreciablemente, aunque la agitación adecuada era todavía posible. Después de un periodo adicional de 15 minutos a 100°C, la mezcla de reacción empezó a cristalizar.

La temperatura fue mantenida a 100 hasta 114°C por un periodo adicional de 2-1/2 horas. Los sólidos



1968

fueron separados por filtración, lavados con éter etílico, y secados, dando un rendimiento de 88 g.

Mediante valoración ácido-base, se encontró que el producto era 66.2% activo como el condensado E-1-HTP-2H₂O. El 33.8% restante inactivo fue mayormente Pr₂SO₂. Esto representa un rendimiento global de 93%.

Mediante espectros P³¹RM el producto fue totalmente ácido etan-1-hidroxi-1,1,2-trifosfónico y/o su condensado. Una porción del condensado fue hidrolizada y mediante análisis P³¹RM se encontró que era H₂O₃PCH₂C(OH)(PO₃H₂)₂ conteniendo aproximadamente 5% HPO₃H₂ como impureza.

EJEMPLO III

Las condiciones aquí difieren de aquellas del Ejemplo I principalmente en la naturaleza del solvente. Los reactivos fueron combinados en el orden siguiente:

- (1) Eter-butílico, Bu₂O, 100 cc, aproximadamente 3 ml. solvente/g. de reactivos,
- (2) Acido fosfonoacético, H₂O₃PCH₂COOH, 14.7 g. (95% activo) = 0.10 mols,
- (3) Acido fosforoso, HPO₃H₂, 8.3 g. (98.5% activo) = 0.10 mols,
- (4) Tricloruro de fósforo, PCl₃, 10.3 ml., = 0.118 mols (.018 mols para equiparar H₂O en #2 y 3)

Los tres primeros reactivos indicados arriba fueron calentados a 90°C con agitación, los reactivos fueron casi todos disueltos pero no completamente. El



PCl_3 fue añadido y la temperatura mantenida cerca de 90°C . Una segunda capa líquida precipitó la cual se transformó en una goma viscosa no agitable dentro de 15 minutos después de la adición de PCl_3 . La temperatura fue mantenida de 90 a 125°C . por un periodo adicional de 7 horas, sin cambio alguno en la mezcla de reacción. Aunque el producto era demasiado viscoso para ser decantado del recipiente de reacción y pesado, una porción fue disuelta en agua y analizada mediante P^{31}RM encontrándose que era 91% ácido etan-1-hidroxi-1,1,2-trifosfónico (y/o sus condensados), 6% HPO_3H_2 , y 3% $\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2\text{COOH}$.

EJEMPLO IV

Las condiciones aquí difieren de aquellas del Ejemplo I principalmente en el poder anhidrizante reducido (PCl_3).

Los reactivos fueron combinados en el orden siguiente:

- (1) Di-n-propil sulfona, Pr_2SO_2 , 150 cc, aproximadamente 3 ml. solvente por gramo de reactivos,
- (2) Acido fosfonoacético, $\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2\text{COOH}$, 21.0 g.
(99% activo) = 0.15 mols,
- (3) Acido fosforoso, HPO_3H_2 , 16.7 g. (98.5% activo)
= 0.20 mols,
- (4) Tricloruro de fósforo, PCl_3 , 8.8 ml. = 0.10 mols

Los tres primeros reactivos indicados arriba fueron calentados a 50°C . para formar una solución clara, entonces fue añadido el PCl_3 . La mezcla de reacción fue calentada hasta 90°C . durante un periodo de 45 minutos,



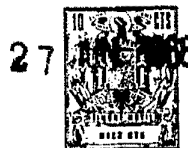
en este punto, la mezcla se transformó en dos líquidos no miscibles. La temperatura fue subida hasta 127° C. en los 40 minutos siguientes y mantenida a esta temperatura. Después de 5 y media horas a 127°C., una porción de la capa viscosa del fondo fue analizada mediante P³¹RM encontrándose que contenía 57% ácido etan-1-hidroxi-1,1,2-trifosfónico (y/o sus condensados), 22% HPO₃H₂, 11% H₂O₃PCH₂COOH, 6% H₃PO₄, y 4% compuestos de fósforo no identificados. El resto de la mezcla de reacción fue mantenido a 127°C. por un periodo adicional de 15 y media horas. El producto de reacción en este punto fue 76% ácido etan-1-hidroxi-1,1,2-trifosfónico (y/o sus condensados), 10% HPO₃H₂, 5% H₂O₃PCH₂COOH, y 9% H₃PO₄ por análisis P³¹RM.

EJEMPLO V

La principal desviación del Ejemplo IV es en este caso que el poder anhidrizante fue añadido como anhídrido fosforoso, P₄O₆, en lugar de tricloruro de fosforo, PCl₃, también se usó mas solvente.

Los siguientes reactivos fueron añadidos en un recipiente de reacción en el orden siguiente:

- (1) Di-n-propil sulfona, Pr₂SO₂, 64 cc. 4 ml. de solvente por gramo de reactivos,
- (2) Acido fosfonoacético, H₂O₃PCH₂COOH, 8.4 g. (99% activo) = 0.06 mols,
- (3) Acido fosforoso, HPO₃H₂, 3.28 g. = 0.04 mols,
- (4) Anhídrido fosforoso, P₄O₆, 2.5 ml. = 0.022 mols (0.002 mols en exceso usado para compensar por



impureza P_4O_{10} visible.

Los tres primeros reactivos enumerados fueron calentados, mientras se agitaba, hasta $70^{\circ}C$ para formar una solución clara, el P_4O_6 fue entonces añadido. La temperatura del recipiente se elevó espontáneamente hasta $77^{\circ}C$. cuando se añadió el P_4O_6 , y la mezcla de reacción se transformó en dos líquidos no miscibles. La temperatura de reacción fue elevada hasta $120^{\circ}C$. y mantenida por 5 horas, la mezcla de reacción permaneció en forma de dos líquidos no miscible. La capa viscosa del fondo fue analizada mediante $P^{31}RM$ encontrándose que contenía 67% ácido etan-1-hidroxi-1,1,2-trifosfónico (y/o sus condensados), 23% HPO_3H_2 , y 10% $H_2O_3PCH_2COOH$.

EJEMPLO VI

Acido fosfono acético (14.3 g., 0.10 mols de 97.7% activo) y 8.3 g. de ácido fosforoso (8.3 g., 0.10 mols de 98.5% activo) fueron añadidos a 100 cc. de nitrobencéno. La suspensión fue calentada, mientras se agitaba hasta $60^{\circ}C$. durante 15 minutos, pero no pudo notarse cambio alguno en los sólidos no disueltos. Se añadieron 9.5 cc. de PCl_3 a la suspensión, lo cual es equivalente a 0.10 mols, mas un exceso para reaccionar con el agua (como porcentaje inactivo) presente en los otros dos reactivos. La mezcla de reacción cambió de una suspensión suelta a una masa gomosa de sólidos y un solvente claro cuando se añadió el PCl_3 . Los sólidos entonces se volvieron menos viscosos, y finalmente un sirope claro formó



una capa inferior a medida que la mezcla fue calentada hasta 106°C. durante un periodo de 3 horas. Durante las siguientes dos y media horas, la temperatura fue aumentada hasta 108°C. y la capa inferior se volvió mas y mas viscosa. La reacción fue detenida en este punto y la capa de solvente claro (capa superior) fue separada y descartada. La capa inferior se disolvió en 100 ml. de H₂O y sometida a reflujo por 16 horas. La solución acuosa fue extraída con cloroformo para remover las trasas de nitrobencéno y entonces evaporada para remover la mayor parte del agua. El producto fue 22.9 g. de un sirope, el cual contenía 69% de ácido etan-1-hidroxi-1, 1,2-trifosfónico, 20% HPO₃H₂, y 11% H₂O₃ PCH₂COOH por análisis de P³¹RM.

EJEMPLO VII

Acido fosfono acético (14.3 g. = 0.10 mols de 97.7% activo) y ácido fosforoso(8.3 g. = a 0.10 mols de 98.5% activo) fueron disueltos en 100 cc. de éter bis-2-metoxietílico, (CH₃OHCH₂CH₂)₂O, a 30°C. con agitación. A la solución clara fueron añadidos 9.5 cc. de PCl₃ lo cual equivale a 0.10 mols mas un exceso para reaccionar con el agua (porcentaje inactivo) presente en los otros dos reactivos. La solución clara se volvió ligeramente turbia cuando fue añadido el PCl₃. La mezcla de reacción fue calentada hasta 80°C. durante un periodo de 1 hora, en cuyo tiempo la mezcla fue una suspensión de sólidos blancos. Se continuó calentando y agitando hasta 101°C.



27 11 1968

durante las dos horas siguientes, una porción de la mezcla fue sacada y los sólidos blancos identificados como cristales mediante examen microscopico. Mediante calentamiento y agitación adicionales, los cristales se volvieron gomosos y finalmente un sirope viscoso. La reacción fue detenida después de dos horas adicionales, a una temperatura máxima de 106°C. La capa superior de la mezcla de reacción fue decantada y descartada. La capa inferior fue disuelta en 100 cc. de agua y sometida a reflujo durante 3 horas. La solución fue entonces evaporada para remover la mayor parte del agua. El producto fue 36 g. de un sirope viscoso el cual mediante análisis de P³¹RM contenía 92% de ácido etan-1-hidroxi-1,1,2-trifosfónico y 8% HPO₃H₂.

EJEMPLO VIII

Acido fosfono acético (14.3 g. = 0.10 mols de 97.7% activo) y ácido fosforoso (8.3 g. = 0.10 mols de 98.5% activo) fueron añadidos a 100 cc. de 1,1,2,2-tetracloroetano, Cl₂CHCHCl₂. La suspensión fue calentada hasta 55°C. durante 30 minutos, con agitación, pero los sólidos no se disolvían. Fueron añadidos 9.5 cc. de PCl₃ a la suspensión, lo cual es equivalente a 0.10 mols, mas un exceso para reaccionar con el agua (porcentaje inactivo) presente en los otros dos reactivos. Los sólidos se transformaron en una masa gomosa y finalmente en una capa inferior viscosa clara a medida que la mezcla fue calentada hasta 112°C. durante un periodo de 3 horas.



Durante las siguientes dos horas y media, a una temperatura de 109 - 112°C., la capa inferior se volvió mas viscosa y se depositó como un sirope sobre las paredes del recipiente. La capa de solvente claro fue retirada y descartada. La capa inferior fue disuelta en 100 cc. de agua y sometida a reflujo durante 16 horas. La solución acuosa fue extraída con CHCl_3 para remover las trazas de $\text{Cl}_2\text{CHCHCl}_2$, y evaporada de la misma manera para remover la mayor parte del agua. El producto fue 25.7 g. de un sirope el cual contenía 59% de ácido etan-1-hidroxi-1,1,2-trifosfónico, 25% HPO_3H_2 , y 16% $\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2\text{COOH}$ por análisis de P^{31} RM.

EJEMPLO IX

Este ejemplo involucra el compuesto isómero etan hidroxi trifosfonato, es decir, ácido etan-2-hidroxi-1,1,2-trifosfónico. El mismo fue hecho mediante reacciones ester fosfonato en las cuales el ester alquílico fue isopropílico. De esta manera, fosfito di-isopropílico ácido fue añadido al doble enlace del 2-metoxietentetra-isopropilfosfonato, $\text{CH}_3\text{OCH}=\text{C}(\text{PO}_3\text{R}_2)_2$, en presencia de un catalizador. El producto de esta reacción es el éter metílico del ester 2-hidroxitrifosfonato deseado. Los detalles de la preparación son los siguientes.

Un mol, 166.16 g. de $\text{HP}(\text{O})(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$ se dejó reaccionar con 0.135 mols, 3.1 g. de sodio mientras era mantenido a la temperatura de 25 - 35°C. mediante enfriamiento exterior. La solución fue entonces añadida a



0.544 mols, 210 g., de $\text{CH}_3\text{OCH}=\text{C}(\text{PO}_3[\text{C}_3\text{H}_7]_2)_2$ durante un periodo de 15 minutos produciendo suficiente desprendimiento de calor para levantar la temperatura de la solución hasta 50°C , en donde fue mantenida durante 2 horas. Después que cesó el desprendimiento de calor, la solución fue calentada hasta 95°C durante 30 minutos. El espectro P^{31}RM del producto crudo mostró que menos del 7% del material insaturado de partida quedó sin reaccionar.

El producto fue disuelto en agua y los esteres removidos mediante extracción con HCCl_3 . El cloroformo y el exceso de fosfito fueron separados mediante destilación al vacío. El éster residual fue convertido al ácido mediante reflujo con un exceso 100% molar de HCl acuoso concentrado, dejando destilar cloruro de isopropilo del medio ácido. El agua y el HCl fueron separados mediante destilación al vacío para dejar el ácido fosfónico viscoso. Un espectro P^{31}RM de este material mostró mas de 90% de un solo compuesto con una desviación de -17.9 ppm, siendo el resto impurezas varias no identificadas.

El componente principal fue purificado mediante cristalización de la sal anilina hasta un producto de fusión constante ($284 - 6^\circ\text{C}$). Este fue convertido a la sal Na_4H_2 mediante valoración con NaOH y separando la anilina liberada por extracción con éter. La solución salina acuosa fue evaporada hasta sequedad y la sal



Na₄H₂ del etan-2-hidroxi-1,1,2-trifosfonato fue analizada.

Análisis: Calculado para C₂H₅O₁₀P₃Na₄: C, 6.42%;
H, 1.35%; P, 24.9%

Encontrado: C, 5.6%; H, 1.3%; P, 26.7%

En una prueba nefelométrica de caprato para acción secuestradora de calcio, los siguientes datos fueron obtenidos a 25°C.:

pH	9	10	11
Eficiencia Secuestradora	3.6	16.9	20.8

La comparación con tripolifosfato de sodio, Na₅P₃O₁₀, y con etan hidroxi-1,1,2-trifosfonato puede hacerse por referencia a los datos presentados en el Ejemplo I.

Otro de los descubrimientos sorprendentes de la presente invención es la propiedad reforzadora de detergencia notable de los compuestos etan hidroxi trifosfonato novedosos descritos anteriormente.

La magnitud del poder limpiador sobre los compuestos reforzadores de detergencia orgánicos e inorgánicos conocidos fue totalmente inesperada.

Como resultado de este descubrimiento, una de las modalidades mas importantes de la presente invención es una composición detergente la cual contiene un compuesto etan hidroxi trifosfonato como componente reforzador en la formulación completa.

Composiciones detergentes que varían desde ligeramente reforzadas, y medianamente reforzadas hasta fuertemente reforzadas han estado disponibles durante



varios años. Estas composiciones se presentan mas generalmente en la forma de sólidos y líquidos y son empleadas para usos en trabajos ligeros, medianos ó pesados de lavanderia. El significado de los términos ligeramente reforzada, medianamente reforzada, y fuertemente reforzada se derivan de la cantidad relativa de reforzador que está presente en la formulación total, y el concepto de composiciones detergentes reforzadas está basado en el conocimiento de que cuando ciertas sustancias son añadidas al componente de detergente activo o componentes de las composiciones de lavado, se obtiene un aumento en la habilidad limpiadora ó en el mantenimiento de blancura, o en ambos, aún cuando la solución de lavado usada pueda contener menor cantidad del detergente activo. Las sustancias capaces de producir este efecto son conocidas como reforzadores, y es este contexto que los compuestos de etan hidroxí trifosfonato de la presente invención son especialmente valiosos. Las composiciones detergentes para trabajo ligero son aquellas usadas para lavar tejidos finos ó tejidos ligeramente sucios. Las condiciones mas suaves son usadas generalmente en aplicaciones de trabajo ligero, tales como, por ejemplo, agua fria o tibia y solamente estrujado o agitación ligeros. Las composiciones para el lavado de platos pueden ser también consideradas como composiciones detergentes de trabajo ligero.

Las composiciones para trabajo pesado de lavan-



deria, por otra parte, son aquellas destinadas al lavado de tejidos muy sucios tales como se encuentran generalmente en el lavado doméstico ordinario. Las composiciones para trabajo mediano de lavandería pueden ser usadas alternativamente para lavado de platos, lavado de tejidos finos o aún para el lavado de tejidos bastante sucios.

Resulta sorprendente que los compuestos de la presente invención encuentren aplicaciones tan amplias como las enumeradas arriba. Resultó igualmente tan sorprendente, sin embargo descubrir que al formular las composiciones detergentes descritas arriba, la porción del detergente activo de las composiciones completas pudiera ser virtualmente cualquiera de los compuestos detergentes surfactantes conocidos o comercialmente disponibles. En sus términos mas amplios, por lo tanto, esta modalidad de la presente invención contempla una composición detergente comprendiendo una porción de detergente activo la cual puede ser cualquier compuesto surfactante que tenga propiedades detergentes útiles y una cantidad efectiva de un reforzador que comprenda los compuestos de etan hidroxí trifosfonato descritos aquí.

Debe notarse que mientras un detergente activo o una mezcla de compuestos detergentes representan un ingrediente indispensable y esencial en las composiciones detergentes que se contemplan en la presente, el descubrimiento mas importante reside en las propiedades reforzadoras útiles de los compuestos de etan hidroxí



trifosfonato.

De acuerdo con la presente invención, una composición detergente debe contener un ingrediente detergente activo y un reforzador de etan hidroxí trifosfonato en una relación, en peso, desde aproximadamente 2:1 hasta aproximadamente 1:10 y, preferiblemente, en una relación de peso de detergente a reforzador desde 1:1 hasta aproximadamente 1:6. Se acostumbra a hablar de los ingredientes en las composiciones detergentes en base de peso. A manera de ejemplo, una composición detergente preparada de acuerdo con la presente invención en la cual la relación de activo a reforzador es aproximadamente 2:1 o 1:1 en base de peso es especialmente útil como composición para lavado de platos o composición para lavado de tejidos finos. Una composición detergente comprendiendo una relación detergente activo a reforzador de 1:1.5 ó 1:1.9 tiene excelente características de funcionamiento para el lavado de piezas ligeramente sucias en un lavado doméstico ordinario. Todavía como ilustración adicional, los tejidos muy sucios se lavan mejor con composiciones detergentes en las cuales la relación detergente activo a reforzador es desde aproximadamente 1:2 hasta aproximadamente 1:10.

Se verá, por lo tanto que al practicar la presente invención, es solamente necesario mezclar por lo menos un compuesto detergente surfactante que tenga las características deseadas de espuma, limpieza, suavidad



y similares, con una cantidad efectiva de un compuesto reforzador de etan hidroxí trifosfonato en las proporciones en peso útiles establecidas arriba.

Los ingredientes detergentes activos pueden incluir compuestos aniónicos, noniónicos, anfotéricos y zwitterionicos, o mezclas de compuestos seleccionados de estas clases generales de detergentes. Cada una de estas clases es ilustrada ampliamente como sigue:

A. Detergentes Aniónicos Jabón y Sintéticos No Jabón

Esta clase de detergentes incluye jabones ordinarios de metal alcalino tales como las sales de sodio, potasio, amonio y alquilolamónio de ácidos grasos superiores conteniendo desde aproximadamente 8 hasta aproximadamente 24 átomos de carbono y preferiblemente desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 20 átomos de carbono. Los ácidos grasos adecuados pueden ser obtenidos de fuentes naturales tales como por ejemplo, de esterres vegetales o animales (por ejemplo, aceite de palma, aceite de coco, aceite de babassu, aceite de soya, aceite de castor, sebo, aceites de ballena y pescado, grasa, manteca de puerco, y mezclas de los mismos). Los ácidos grasos también pueden ser preparados sintéticamente (por ejemplo por la oxidación de petróleo, o por hidrogenación de monóxido de carbono mediante el proceso Fischer-Tropsch). Los ácidos resínicos tales como la resina y aquellos ácidos resínicos presentes en el destilado de resina, conocido comercialmente por tall oil, son



adecuados. Los ácidos nafténicos son también adecuados. Los jabones de sodio y potasio pueden ser hechos por saponificación directa de las grasas y aceites ó por la neutralización de los ácidos grasos libres los cuales son preparados en un proceso separado de fabricación. Las sales de sodio y potasio de las mezclas de ácidos grasos derivados del aceite de coco y del sebo, son particularmente útiles, por ejemplo el jabón de sodio ó potasio de sebo y aceite de coco.

Esta clase de detergentes también incluye sales solubles en agua, particularmente sales de metal alcalino de productos orgánicos de reacción sulfurica teniendo en su estructura molecular un radical alquilo que contenga desde aproximadamente 8 hasta aproximadamente 22 átomos de carbono y un radical éster del ácido sulfónico o del ácido sulfurico. (Incluido en el termino alquil está la porción alquilo de los radicales acilo superiores).

Ejemplos de este grupo de detergentes sintéticos que forman una parte de las composiciones detergentes reforzadas preferidas de la presente invención son los sulfatos de alquilo de sodio o de potasio, especialmente aquellos obtenidos por sulfatación de los alcoholes superiores ($C_8 - C_{18}$ átomos de carbono) producidos por reducción de los gliceridos de sebo ó aceite de coco, sulfonatos de alquil bencéno de sodio o de potasio, en los cuales el grupo alquilo contiene desde aproximadamente 9 hasta aproximadamente 15 átomos de carbono, en configuración de cadena recta ó ramificada, especialmente aque-



llos del tipo descrito en las patentes de los Estados Unidos números 2,220,099 y 2,477,383, sulfonatos sódicos de éter alquil glicerílico, especialmente aquellos éteres de alcoholes superiores derivados del sebo y aceite de coco, sulfonatos y sulfatos sódicos de monoglicérido de ácidos grasos de aceite de coco, sales sódicas o potásicas de ésteres del ácido sulfurico del producto de reacción de un mol de un alcohol graso superior (por ejemplo alcoholes de sebo o de aceite de coco) y aproximadamente 1 a 6 mols de óxido de etileno, sales sódicas o potásicas de éter alquil fenol óxido de etileno sulfatado con aproximadamente 1 a aproximadamente 10 unidades de óxido de etileno por molecula y en el cual los radicales alquilo contienen aproximadamente 8 a aproximadamente 12 átomos de carbono, compuestos de sulfonato de olefina conteniendo desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 26 átomos de carbono y por lo menos un grupo sulfonato.

Ejemplos adicionales de detergentes sintéticos aniónicos no jabones que caen dentro de los términos de la presente invención son el producto de reacción de ácidos grasos esterificados con ácido isetiónico y neutralizados con hidróxido de sodio en donde, por ejemplo, los ácidos grasos son derivados del aceite de coco, sales de sodio o potasio de amida de ácido graso de metil taurida en los cuales los ácidos grasos, por ejemplo son derivados del aceite de coco. Otros detergentes sintéticos aniónicos de esta variedad son dados en las patentes de



los Estados Unidos números 2,486,921, 2,486,922 y 2,396,278.

Todavía otros detergentes sintéticos aniónicos incluyen la clase definida como succinamatos. Esta clase incluye agentes surfactantes tales como N-octadecilsulfosuccinamato disódico, N-(1,2-dicarboxietil)-N-octadecilsulfosuccinamato tetrasódico, éster diamílico del ácido sulfosuccinico sódico éster diexílico del ácido sulfosuccinico sódico, éster dioctílico del ácido sulfosuccinico sódico.

Los agentes tensoactivos fosfato aniónicos son también útiles en la presente invención estos son materiales tensoactivos que tienen capacidad detergente substancial en la cual el grupo solubilizante aniónico que conecta las mitades hidrofóbicas es un oxiácido de fósforo. Los grupos solubilizantes mas comunes, por supuesto son $-SO_4H$, $-SO_3H$, y $-CO_2H$. Los ésteres fosfato de alquilo tales como $(R-O)_2PO_2H$ y $ROPO_3H_2$ en los cuales R representa una cadena alquilica conteniendo desde aproximadamente 8 hasta aproximadamente 20 átomos de carbono son útiles.

Estos ésteres pueden ser modificados incluyendo en la molecula desde 1 hasta 40 unidades de óxido de alquilenos, por ejemplo unidades de óxido de etileno.

B. Detergentes Sintéticos Noniónicos

Los detergentes sintéticos noniónicos pueden ser ampliamente definidos como compuestos producidos mediante la condensación de grupos óxido de alquilenos



(hidrofilicos por naturaleza) con un compuesto hidrofóbico orgánico, el cual puede ser alifático ó alquil aromático por naturaleza. La longitud del radical hidrofílico ó polialquileno que se condensa con cualquier grupo hidrofóbico puede ser facilmente ajustada para dar un compuesto soluble en agua teniendo el grado deseado de balance entre los elementos hidrofílicos e hidrofóbicos.

Por ejemplo, una clase bien conocida de detergentes sintéticos noniónicos se encuentra disponible en el mercado bajo la marca comercial de "Pluronic". Estos compuestos estan formados por condensación de óxido de etileno con una base hidrofóbica formada mediante la condensación de óxido de propileno con propilenglicol. La porción hidrofóbica de la molecula la cual, por supuesto exhibe insolubilidad en agua, tiene un peso molecular desde aproximadamente 1500 hasta 1800. La adición de radicales de polioxietileno a esta porción hidrofóbica tiende a incrementar la solubilidad en agua de la molecula en conjunto y el carácter líquido del producto es retenido hasta el punto en donde el contenido de polioxietileno es aproximadamente 50% del peso total del producto de condensación.

Otros detergentes sintéticos noniónicos adecuados incluyen:

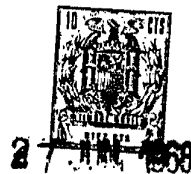
(1) Los condensados de óxido de polietileno de alquilfenoles, por ejemplo, los productos de condensación de alquilfenoles teniendo un grupo alquilo que con-



tenga desde aproximadamente 6 hasta 12 átomos de carbono bien en una configuración de cadena recta ó ramificada, con óxido de etileno, el dicho óxido de etileno estando presente en cantidades iguales a 5 hasta 25 mols de óxido de etileno por mol de alquil fenol. El substituyente alquilo en tales compuestos puede ser derivado de propileno polimerizado, di-isobutileno, octeno ó noneno, por ejemplo.

(2) Aquellos derivados de la condensación del óxido de etileno con el producto resultante de la reacción de óxido de propileno y diamina de etileno. Por ejemplo compuestos conteniendo desde aproximadamente 40% hasta aproximadamente 80% de polioxietileno en peso y teniendo un peso molecular desde aproximadamente 5000 hasta aproximadamente 11,000 resultantes de la reacción de grupos óxido de etileno con una base hidrofóbica constituida por el producto de reacción de etilen diamina y exceso de óxido de propileno, dicha base teniendo un peso molecular del orden de 2,500 a 3,000, son satisfactorios.

(3) El producto de condensación de alcoholes alifáticos teniendo desde 8 hasta 22 átomos de carbono, bien en configuración de cadena recta o ramificada, con óxido de etileno, por ejemplo un condensado de óxido de etileno-alcohol de coco teniendo desde 5 hasta 30 mols de óxido de etileno por mol de alcohol de coco, la fracción de alcohol de coco teniendo desde 10 a 14 átomos de carbono.



(4) En los detergentes noniónicos se incluyen condensados de nonilfenol con aproximadamente 10 o aproximadamente 30 mols de óxido de etileno por mol de fenol y los productos de condensación de alcohol de coco con un promedio de aproximadamente 5.5 o aproximadamente 15 mols de óxido de etileno por mol de alcohol y el producto de condensación de aproximadamente 15 mols de óxido de etileno con un mol de tridecanol.

(5) Un detergente que tiene la fórmula

$R^1 R^2 R^3 N \rightarrow O$ (detergente de óxido de amina) en donde R^1 es un grupo alquilo conteniendo desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 28 átomos de carbono, desde 0 hasta aproximadamente 2 grupos hidroxilo y desde 0 hasta aproximadamente 5 enlaces de éter, estando presente por lo menos una mitad de R^1 la cual es un grupo alquilo conteniendo desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 18 átomos de carbono y 0 enlaces de éter y R^2 y R^3 son cada uno seleccionados del grupo consistente de radicales alquilo y radicales hidroxialquilo conteniendo desde 1 hasta aproximadamente 3 átomos de carbono:

Ejemplos específicos de detergentes de óxido de amina incluyen:

Oxido de dimetildodecilamina

Oxido de etilmetiltetradecilamina

Oxido de cetildimetilamina

Oxido de dimetilestearilamina

Oxido de cetilettilpropilamina



1968

Oxido de bis-(2-hidroxietyl) dodecilamina

Oxido de bis-(2-hidroxietyl)-3-dodecoxi-1-hi-
xipropilamina

Oxido de (2-hidroxietyl) metiltetradecilamina

Oxido de dimetiloleilamina

Oxido de dimetil-(2-hidroxietyl) amina

y los correspondientes compuestos decil, hexadecil y
octadecil homólogos de los mencionados arriba.

(6) Un detergente teniendo la fórmula $R^1 R^2 R^3 P \rightarrow$

O (detergente de óxido de fosfina) en donde R^1 es

un grupo alquilo conteniendo desde aproximadamente 10
hasta aproximadamente 28 átomos de carbono, desde 0 hasta
aproximadamente 2 grupos hidroxilos y desde 0 hasta aproxi-
madamente 5 enlaces de éter, estando presentes por lo
menos una mitad de R^1 la cual es un grupo alquilo conte-
niendo desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 18
átomos de carbono y 0 enlaces éter, y R^2 y R^3 cada uno
siendo seleccionado del grupo consistente de radicales
alquilo y radicales hidroxialquilo conteniendo desde 1
hasta aproximadamente 3 átomos de carbono.

Ejemplos específicos de los detergentes de óxido
de fosfina incluyen:

Oxido de dimetildodecilfosfina

Oxido de etilmetiltetradecilfosfina

Oxido de cetildimetilfosfina

Oxido de dimetilestearilfosfina

Oxido de cetiletetilpropilfosfina

Oxido de bis-(hidroximetil) dodecilfosfina



Oxido de bis-(2-hidroxietyl) dodecilfosfina

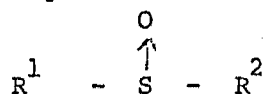
Oxido de (2-hidroxi-propil) metiltetradecilfosfina

Oxido de dimetiloleilfosfina, y

Oxido de dimetil-(2-hidroxi-dodecil)fosfina

y los correspondientes decil, hexadecil y octadecil homólogos de los compuestos anteriores.

(7) Un detergente teniendo la fórmula:



(detergente sulfóxido) en donde R¹ es un readical alquilo conteniendo desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 28 átomos de carbono, desde 0 hasta aproximadamente 5 enlaces de éter y desde 0 hasta aproximadamente 2 substituyentes hidroxilos por lo menos una mitad de R¹ siendo un radical alquilo conteniendo 0 enlaces de éter y conteniendo desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 18 átomos de carbono, y en donde R² es un radical alquilo conteniendo desde 1 hasta 3 átomos de carbono y desde 1 hasta 2 grupos hidroxilos.

Sulfóxido octadecil metilico

Sulfóxido dodecil metilico

Sulfóxido 3-hidroxitridecil metilico

Sulfóxido 3-metoxitridecil metilico

Sulfóxido 3-hidroxi-4-dodecoxibutil metilico

Sulfóxido octadecil 2-hidroxietylco

C. Detergentes Sintéticos Anfolíticos

Los detergentes sintéticos anfolíticos pueden



describirse ampliamente como derivados de alifáticos ó derivados alifáticos de aminas terciarias y secundarias heterociclicas, en los cuales el radical alifático puede ser de cadena recta o ramificada y en donde uno de los substituyentes alifáticos contiene desde aproximadamente 8 hasta 18 átomos de carbono y por lo menos 1 contiene un grupo solubilizante en agua aniónico, por ejemplo, carboxi, sulfo, sulfato, fosfato, ó fosfóno.

Ejemplos de compuestos que caen dentro de esta definición son:

- 3-(dodecilamino)-propionato sódico
- 3-(dodecilamino) propano-1-sulfonato sódico
- 3-(dodecilamino) propano-1-sulfonato sódico
- 2-(dodecilamino) etilsulfato sódico
- 2-(dimetilamino) octadecanoato sódico
- 3-(N-carboximetil-dodecilamino)propan-1-sulfonato disódico
- 2-(oleilamino)etil fosfato disódico
- 3-(N-metil-hexadecilamino) propan-1-fosfonato disódico
- Octadecil-iminodiacetato disódico
- 1-carboximetil-2-undecil-imidasol sódico
- 2-(N-[2-hidroxietyl]octadecilamino) etil fosfato disódico
- N,N-bis-(2-hidroxietyl)-2-sulfato-3-dodecoxi propilamina sódica

D. Detergentes Sintéticos Zwitterionicos

Los detergentes sintéticos zwitterionicos pueden ser ampliamente descritos como derivados de compuestos



alifáticos cuaternarios de amonio y fosfonio ó compuestos terciarios de sulfonio, en los cuales el átomo catiónico puede ser parte de un anillo heterocíclico, y en los cuales el radical alifático puede ser en cadena recta ó ramificada, y en donde uno de los substituyentes alifáticos contiene desde aproximadamente 8 a 18 átomos de carbono, y por lo menos un substituyente alifático contiene un grupo solubilizante en agua aniónico, por ejemplo carboxi, sulfo, sulfato, fosfato, ó fosfono. Ejemplos de compuestos que caen dentro de esta definición son

3-(N,N-dimetil-N-hexadecil-amonio)-2-hidroxi-propan-1-sulfonato

3-(N,N-dimetil-N-hexadecilamonio) propan-1-sulfonato

2-(N,N-dimetil-N-dodecilamonio) acetato

3-(N,N-dimetil-N-dodecilamonio) propionato

2-(N,N-dimetil-N-octadecilamonio)-etilsulfato

2-(trimetilamonio)etil dodecil-fosfonato

Etil 3-(N,N-dimetil-N-dodecilamonio)-propil-fosfonato

3-(P,P-dimetil-P-dodecilfosfonio)propano-1-sulfonato

2-(S-metil-S-tert-hexadecil-sulfonio)etan-1-sulfonato

3-(S-metil-S-dodecilsulfonio)propionato

2-(N,N-dimetil-N-dodecilamonio)etil fosfonato sódico

4-(S-metil-S-tetradecilsulfonio)butirato

1-(2-hidroxietil)-2-undecilimidazolium-1-acetato

2-(trimetilamonio)-octadecanoato



y, 3-(N,N-bis(2-hidroxi-etil)-N-octadecilamonio)-2-hidroxi-propan-1-sulfonato.

Algunos de estos detergentes que estan descritos en las siguientes patentes de los Estados Unidos de América: 2,129,264; 2,178,353; 2,774,786; 2,813,898; y 2,828,332.

Una composición detergente preparada de acuerdo con la presente invención contiene como ingredientes esenciales (a) un ingrediente detergente y (b) un ingrediente reforzador. En sus términos mas simples, una composición puede contener un solo compuesto detergente y un solo compuesto reforzador. Por otra parte, es deseable frecuentemente formular una composición detergente en la cual la porción de detergente activo consiste de mezclas de compuestos detergentes seleccionados de las clases anteriores. Así, por ejemplo, el ingrediente activo puede consistir de una mezcla de dos o mas detergentes aniónicos, o una mezcla de un detergente aniónico y un detergente noniónico, o, a manera de otro ejemplo, el detergente activo puede ser una mezcla ternaria de dos detergentes aniónicos y un detergente zwitterionico.

La parte de la formulación completa que funciona como un reforzador puede de la misma manera estar compuesta de una mezcla de compuestos reforzadores. Por ejemplo, los compuestos de etan hidroxi trifosfonato descritos aquí pueden ser mezclados juntos con otras sales reforzadoras alcalinas inorgánicas tales como tripolifosfato de sodio ó pirofosfatos de potasio. Otro ejemplo



27 JUN 1957

es una mezcla de reforzadores binaria consistente de un compuesto etan hidroxí trifosfonato y una sal reforzadora orgánica soluble en agua tal como las sales solubles en agua del ácido nitrilotriacético, ácido etilendiamin-tetra acético, ácido etan-1-hidroxí-1,1-difosfónico. Aún mas, el componente reforzador de una formulación completa puede consistir de mezclas ternarias de estos varios tipos de compuestos reforzadores.

Las sales reforzadoras alcalinas inorgánicas solubles en agua que pueden ser usadas en esta invención en combinación con los compuestos etan hidroxí trifosfonato novedosos descritos aquí son carbonatos de metal alcalino, boratos, fosfatos, polifosfatos, bicarbonatos y silicatos. El amonio y las sales de amonio substituído de estos materiales pueden también ser usados. Ejemplos específicos de sales adecuadas son tripolifosfato de sodio (ya mencionado arriba), carbonato de sodio, tetraborato de sodio, pirofosfato de sodio y potasio, bicarbonato de sodio y amonio, tripolifosfato de potasio, hexametafosfato de sodio, sesquicarbonato de sodio, ortofosfato de sodio y bicarbonato de potasio.

Ejemplos de sales reforzadoras sequestrantes alcalinas orgánicas solubles en agua que pueden ser usadas mezcladas con los compuestos de etan hidroxí trifosfonato de esta invención son las de metal alcalino (sodio, potasio, litio), amonio o amonio substituído, amino-polí-carboxilatos, por ejemplo, los mencionados arriba etilendiamin tetra acetato de sodio y potasio, N-(2-hidroxietil)



etilendiamintriacetatos de sodio y potasio, nitrilotriacetatos de sodio y potasio, y N-(2-hidroxietyl)-nitrilodiacetatos de sodio, potasio y trietanolamonio. Las sales de metal alcalino del ácido fítico, por ejemplo, fitato de sodio, son también adecuadas como sales reforzadoras secuestrantes alcalinas orgánicas. Ciertos otros reforzadores orgánicos que pueden ser usados en mezcla con los etan hidroxi trifosfonatos descritos aquí son las sales solubles en agua del ácido etan hidroxi difosfónico, ácido metilendifosfónico, y similares.

La acción específica de las mezclas reforzadoras de esta invención variarán hasta cierto punto dependiendo de la relación del detergente activo a la mezcla reforzadora en cada composición detergente dada. Existirá variación considerable en la fortaleza de las soluciones de lavado empleadas por las diferentes amas de casa, por ejemplo algunas amas de casa pueden tender a usar mas o menos de las composiciones detergentes que otras. Además, existirán variaciones en temperatura y en las cargas de suciedad entre las operaciones de lavado. Además, el grado de dureza del agua usada para hacer las soluciones de lavado traerá también consigo diferencias aparentes en el poder limpiador y en los resultados de mantenimiento de blancura. Finalmente, los diferentes tejidos responderán en formas algo diferentes a las diferentes composiciones detergentes. El mejor tipo de composición detergente para uso doméstico sería teóricamente



una composición la cual realice una limpieza excelente con efecto de mantenimiento de blancura bajo las condiciones de limpieza mas diversas. Las composiciones de detergentes reforzadas de esta invención son especialmente valiosas en este respecto.

Las mezclas de reforzadores que se enseñan aquí son muy eficientes, y, en general, pueden ser usadas para permitir alcanzar igual detergencia con una cantidad total menor de reforzador en relación a la cantidad total de ingrediente detergente activo.

Las composiciones detergentes reforzadas de la presente invención pueden ser formuladas y preparadas en cualquiera de las formas comercialmente deseables sólidas y líquidas incluyendo, por ejemplo, granulos, escamas, tabletas, y detergentes líquidos a base de agua y a base de alcohol, y similares. De acuerdo con una modalidad de la presente invención, las composiciones detergentes sólidas son preparadas conteniendo un detergente activo (un solo activo o una mezcla de detergentes) y un reforzador (un solo compuesto o una mezcla) en la relación en peso (de detergente a reforzador) de aproximadamente 2:1 hasta aproximadamente 1:10, y preferiblemente desde aproximadamente 1:1 hasta aproximadamente 1:6. Una modalidad especial de esta invención es una composición detergente líquida reforzada conteniendo un detergente activo y un reforzador en la relación en peso (de detergente a reforzador) de 3:1 hasta aproximadamente



1:10, preferiblemente 2:1 hasta aproximadamente 3:1.

Las sales de potasio de etan hidroxí trifosfonatos son especialmente útiles en formulaciones líquidas debido a la solubilidad aumentada característica del potasio sobre el sodio.

Las composiciones detergentes líquidas generalmente presentan problemas especiales al formulador en vista de las peculiaridades inherentes a los sistemas acuosos y los requerimientos especiales de solubilidad de los ingredientes, y mas especialmente, su estabilidad física y química en tales medios. Es bien conocido, por ejemplo que el tripolifosfato de sodio, el cual es sobresaliente por su comportamiento en las composiciones granulares, es generalmente considerado como inadecuado como un solo reforzador para detergentes líquidos reforzados. El mismo tiene una marcada propensión a hidrolizar las formas inferiores de los compuestos de fosfato las cuales son menos deseables como reforzadores. Como una cuestión práctica, por lo tanto ha sido necesario usar una forma mas estable de un reforzador de fosfato, por ejemplo pirofosfato, no obstante el hecho de que el pirofosfato es un reforzador de detergencia mas débil que el tripolifosfato. Los compuestos de etan hidroxí trifosfonato resuelven este problema particular porque son, al mismo tiempo mucho mejores reforzadores que los tripolifosfatos siendo al mismo tiempo hidrolíticamente estables. En vista de la aceptación creciente



por el público en general de las composiciones detergentes líquidas reforzadas para virtualmente todas las situaciones de lavado y limpieza incluyendo lavandería y lavado de platos, es una contribución significativa de esta invención el hacer posible un producto detergente líquido reforzado mejorado que superará ampliamente en funcionamiento a los detergentes líquidos conocidos mientras que al mismo tiempo está libre de los molestos problemas de estabilidad.

Los detergentes líquidos reforzados son usualmente a base de agua o tienen una mezcla de agua y alcohol en el vehículo líquido tales vehículos líquidos pueden ser empleados satisfactoriamente para formular una composición de acuerdo con la presente invención. Según esto, una muestra de composición detergente líquida reforzada de esta invención puede consistir esencialmente de un ingrediente detergente (un solo detergente o una mezcla de detergentes) y un ingrediente reforzador conteniendo un etan hidroxí trifosfonato (bien sea como un solo reforzador o mezclado con otros reforzadores), con el resto de la composición hasta 100% siendo un vehículo líquido tal como agua o una mezcla de agua y alcohol, y similares.

Las composiciones detergentes de la presente invención funcionan a su mas alto nivel en solución de lavado la cual tiene un pH en la escala desde aproximadamente 8 hasta aproximadamente 11.5. Dentro de esta



amplia escala, se prefiere operar a un pH desde aproximadamente 9.5 hasta 11. El detergente y el reforzador pueden ser neutralizados hasta un grado suficiente para asegurar que este pH prevalezca en cualquier solución de lavado. Si se desea otros materiales alcalinos pueden ser agregados a la formulación completa para proveer cualquier ajuste de pH deseado. Una modalidad preferida es hacer que la composición detergente ya sea en forma sólida o líquida provea un pH en las escalas mencionadas arriba a los niveles de uso recomendados usualmente.

En una formulación detergente terminada, pueden estar presente otros materiales los cuales hacen el producto mas efectivo o mas atractivo estéticamente. A manera de ejemplo se mencionan los siguientes. Una carboximetil celulosa sódica soluble en agua puede ser agregada en cantidades menores para inhibir la redeposición de suciedad. Inhibidores de deslustre tales como benzotriazol o etilentiurea pueden también ser agregados en cantidades hasta aproximadamente 3%. Fluorescentes, y brillantadores, perfumes, agentes colorantes, aunque no son esenciales en las composiciones de esta invención pueden ser agregados en cantidades menores. Como se ha mencionado ya, un material alcalino o un alcali tal como el hidróxido de sodio o de potasio pueden ser añadidos como ajustadores suplementarios de pH. Otros aditivos usuales incluyen sulfato de sodio, carbonato de sodio, agua y similares. Inhibidores de corrosión son también



usados frecuentemente, los silicatos solubles en agua son inhibidores de corrosión altamente efectivos y pueden ser agregados si se desea a niveles desde aproximadamente 3% hasta aproximadamente 8% en peso de la composición total. Los silicatos de metal alcalino, preferiblemente sodio y potasio, son preferidos teniendo una relación en peso de $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$ desde aproximadamente 1.0:1 hasta 2.8:1. (M se refiere a sodio o potasio) El silicato de sodio teniendo una relación de $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ desde aproximadamente 1.6:1 hasta 2.45:1 es especialmente preferido.

En la modalidad de esta invención que provee un detergente líquido reforzado, puede ser deseable un agente hidrotropos. Los hidrotropos adecuados son las sales de metal alcalino de sulfonato de tolueno solubles en agua, sulfonato de benceno y sulfonato de xileno. Los hidrotropos preferidos son los sulfonatos de tolueno de potasio o de sodio. La sal hidrotropica puede ser agregada, si se desea a niveles hasta aproximadamente 12% aunque un hidrotropo no se encontrará ordinariamente que es necesario, puede ser agregado si se desea para que funcione como agente solubilizante y para dar un producto que retenga su homogeneidad a un temperatura baja.

Las siguientes composiciones, en las cuales los porcentajes son en peso servirán para ilustrar, pero no limitar, la invención. Cada una de las composiciones



en los ejemplos siguientes da en solución un pH dentro de la escala deseada desde aproximadamente 8 hasta aproximadamente 12.

EJEMPLO A

Una composición detergente reforzada granular excelente de acuerdo con esta invención tiene la formulación siguiente:

18% sulfonato de alquil bencéno sódico en el cual el alquilo es un radical dodecilo de cadena recta

50% Etan-1-hidroxi-1,1,2-trifosfonato hexasódico

15% Sulfato de sodio

7% Silicato de sodio (relación de de $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ de 2:1)

10% Agua

Esta composición detergente fuertemente reforzada es especialmente valiosa para lavandería de ropas muy sucias.

El sulfonato de dodecíl bencéno sódico de cadena recta en la composición precedente puede ser reemplazado por un peso igual ya sea de sulfonato de dodecíl bencéno sódico de cadena ramificada sulfato de alquilo de sebo sódico, sulfato de alquilo de aceite de coco sódico, sulfonato de olefina sódico como se describe en la especificación derivado de alfa olefinas teniendo un promedio de 14 átomos de carbono en la molécula, o una mezcla de sulfonato de dodecíl bencéno sódico de cadena recta y sulfato de alquilo de sebo sódico en una base igual de peso. El reforzador de etan-1-hidroxi-1,1,2-trifosfonato hexa-

27 JUL 1951



sódico puede ser reemplazado por una sal de sodio de ácido etan-2-hidroxi-1,1,2-trifosfónico, una mezcla 1:1 de tripolifosfato de sodio y etan-1-hidroxi-1,1,2-trifosfonato hexasódico, o una mezcla ternaria 1:1:1 de tripolifosfato de sodio, nitriloacetato de sodio y etan-1-hidroxi-1,1,2-trifosfonato de sodio.

EJEMPLO B

Otra composición detergente granular que tiene propiedades limpiadoras sobresalientes tiene la formulación siguiente:

- 4% sulfonato de dodecibencéno sódico de cadena recta (detergente aniónico)
- 4% Sulfato de alquilo de sebo sódico (detergente aniónico)
- 2% sulfóxido de dodecilmetilo
- 2% ácidos grasos de aceite marino hidrogenados
- 60% etan-1-hidroxi-1,1,2-trifosfonato tetrasódico
- 10% silicato de sodio (relación de $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ de 1.6:1)
- 14% sulfato de sodio
- 6% Agua

En este ejemplo, el 10% de detergente activo total puede ser totalmente de especies noniónicas. En adición el 2% de sulfóxido de dodecil metilo puede ser reemplazado ya sea por un condensado de óxido de etileno y alquil fenol formado por una reacción de condensación entre dodecil fenol y 5 mols de óxido de etileno por mol de dodecil fenol, o por 3-(dodecilmetilamonio)-2-hidroxi-propan-1-sulfonato.



La sal tetrasódica de el reforzador trifosfonato puede ser añadida como la sal o puede estar presente como ácido libre neutralizado in situ a cualquier forma de sal desde la sal monosódica o monopotásica hasta la sal hexasódica o hexapotásica completamente neutralizada.

EJEMPLO C

Este es también un ejemplo de una composición detergente granular de eficiencia sobresaliente.

20% sulfonato de dodecílbeneceno sódico de cadena recta * (detergente aniónico)

49% sal trisódica del ácido etan-2-hidroxi-1,1,2-trifosfónico

6% silicato de sodio (relación $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ de 2:1)

14% sulfato de sodio

11% agua

* Este compuesto detergente es conocido también como sulfonato sódico de dodecílbeneceno.

En este ejemplo, el detergente aniónico puede ser reemplazado en un porcentaje igual de peso con un sulfonato sódico de olefina como se describe arriba en el cual el sulfonato de olefina consiste de una mezcla de longitudes de cadena en la escala desde 10 hasta aproximadamente 18 átomos de carbono.

EJEMPLO D

La formulación siguiente es para una composición detergente granular que es una composición detergente sobresaliente:



- 16.0% Óxido de dodecildimetilamina (detergente noniónico)
 - 40.0% etan-1-hidroxi-1,1,2-trifosfonato sódico
 - 1.8% sulfonato de tolueno
 - 8.0% silicato de sodio (relación de $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ de 2:1)
 - 2.0% sulfato de sodio
 - 1.9% dietanolamida de ácido graso de coco
 - .02% benzotriazol
- Resto hasta 100% agua.

En esta composición, el detergente noniónico puede ser reemplazado por óxido de dimetiltetradecil fosfina, 3-dodecilaminopropionato sódico, 3-dodecilaminopropan sulfonato sódico, 3(N,N-dimetil-N-hexadecilamonio)-propano-1-sulfonato o 3(N,N-dimetil-N-dodecilamonio)-2-hidroxipropan-1-sulfonato. 20% del reforzador puede ser reemplazado con un peso igual de etan-1-hidroxi difosfonato trisódico.

EJEMPLO E

Un detergente líquido el cual es especialmente efectivo en agua fría como detergente de trabajo pesado y tiene la composición siguiente:

- 12.0% 3(N,N-dimetil-N-hexadecilamonio)-2-hidroxipropan-1-sulfonato
- 20.0% etan-1-hidroxi-1,1,2-trifosfonato tetrasódico
- 3.8% silicato de sodio (relación de $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ de 1.6:1)
- 8.5% sulfonato de tolueno potásico
- .3% carboximetilhidroximetil celulosa sódica



- .12% colorante fluorescente
- .15% perfume
- .02% benzotriazol
- 55.11% agua

EJEMPLO F

Otro detergente líquido reforzado para trabajo ligero consiste de:

- 11.0% sal sódica de éster del ácido sulfúrico del producto de reacción de un mol de alcohol de aceite de coco y 3 mols de óxido de etileno
- 6.0% óxido de dodecilmetilamina
- 2.25% sulfato de alquilo de sebo sódico
- 12.0% sal hexapotásica de ácido etan-2-hidroxil,1,2-trifosfónico
- 5.5% sulfonato de tolueno potásico
- 63.25% agua

Esta composición es especialmente adecuada para el lavado de platos y para situaciones de lavado de tejidos finos.

Las siguientes pruebas demuestran que la presente invención hace posible resultados de funcionamiento superior inesperados y sobresalientes. Las composiciones detergentes reforzadas que incorporan los compuestos reforzadores novedosos descritos aquí proveen un nivel de limpieza que es significativamente superior al de las composiciones detergentes reforzadas con tripolifosfato de sodio y, en la mayor parte de los casos, superior a o comparable a los niveles de limpieza obtenidos mediante el ácido etilendiamin tetraacético. El tripolifos-



fato de sodio, STP, por supuesto, es un compuesto polifosfato condensado que se usa ampliamente en las composiciones detergentes comercialmente disponibles. El mismo es bastante bien reconocido como compuesto reforzador standard.

El etilendiamin tetraacetato, EDTA, es también un compuesto reforzador bien conocido. Su valor como un reforzador ha sido reconocido previamente, pero el mismo no ha encontrado aceptación general para tal uso a causa de, entre otras razones, ser demasiado costosa su preparación.

Igualmente importante y sorprendente es la eficiencia aumentada de las composiciones detergentes que utilizan como reforzadores los compuestos de etan hidroxil trifosfonato. El aumento de eficiencia se manifiesta por el hecho de que aún cuando las composiciones de la presente invención se usan en concentraciones muy por debajo de los niveles de uso recomendados, se obtienen resultados de funcionamiento iguales. Esto puede apreciarse mas claramente examinando con cuidado las figuras I-IV.

Tres características de funcionamiento diferentes de las composiciones detergentes reforzadas fueron evaluadas: limpieza, blancura, y mantenimiento de blancura. A los efectos de esta invención, estos términos tienen los significados siguientes. El término "limpieza" significa la habilidad de una composición detergente re-



27

forzada para remover la suciedad de los tejidos sucios. En parte, esto se refiere a la remoción de depositos de suciedad fuertemente adheridos tal como ocurre, por ejemplo en los cuellos y puños de las camisas y blusas. "Blancura" es un término mas general que significa o representa una medida de la habilidad de una composición detergente reforzada para blanquear áreas que estan solamente ligera o moderadamente sucias. "Mantenimiento de blancura" es un término que se usa para dar a entender la habilidad de una formulación detergente para evitar que la suciedad que ha sido removida durante un ciclo normal de lavado sea redepositada sobre los tejidos durante el resto del proceso de lavanderia, es decir lavado y enjuague, etc.

Mas especificamente, la sorprendente habilidad reforzadora de los compuestos de etan hidroxí trifosfonato de la presente invención fue descubierta lavando camisas de vestir blancas naturalmente ensuciadas, con composiciones detergentes reforzadas con diferentes materiales reforzadores. Camisas con cuellos y puños separables fueron usadas por sujetos varones bajo condiciones ordinarias durante un cierto periodo de tiempo. Los cuellos y puños fueron entonces separados y lavados en una máquina lavadora del tipo de agitador ordinaria usando soluciones de las composiciones detergentes reforzadas que se estaban evaluando.

Los cuellos y puños lavados y secados fueron evaluados mediante una comparación visual con otros cuellos

27 JUN 1966



y puños que habían sido usados y ensuciados de la misma manera pero los cuales fueron lavados con una composición detergente reforzada standard. Las comparaciones visuales fueron hechas por un panel de 5 personas adiestradas las cuales no estaban familiarizadas con ninguno de los detalles específicos y objetivos de las pruebas. Sus evaluaciones fueron hechas independientemente.

Sus evaluaciones visuales fueron expresadas en una escala desde 0 hasta 10. Esta determinación registra solamente los grados de funcionamiento en limpieza relativa entre las varias composiciones evaluadas. Cero en la escala de evaluación de limpieza representa un nivel de limpieza obtenido mediante lavado con agua sola, es decir, sin formulación detergente alguna. Un valor de 10 representa el nivel de limpieza de una composición detergente típica formulada especialmente bajo condiciones óptimas. Para los propósitos de esta evaluación, un grado con el valor 5 representa un nivel de limpieza que se considera satisfactorio en la práctica doméstica.

La prueba descrita arriba empleó una composición detergente consistente solamente de un compuesto detergente activo y un compuesto reforzador. Para estas pruebas, el ácido etan-1-hidroxi-1,1,2-trifosfónico (sal pentasódica) y el ácido etan-2-hidroxi-1,1,2-trifosfónico (sal pentasódica) fueron usados como un compuesto reforzador representativo estando dentro de el alcance de la presente invención. Los resultados obtenidos con estos



27 JUN 1966

materiales representativos fueron comparados con los resultados obtenidos usando tripolifosfato de sodio (STP) y ácido etilendiamin tetraacético (EDTA).

Cada uno de los compuestos reforzadores varios fue probado con compuestos detergentes los cuales son representativos de las clases de detergentes previamente revelados.

Para obtener una medida tan exacta como sea posible del efecto del reforzador de los compuestos de muestra, ninguno de los aditivos usuales, tales como sulfatos, silicatos, fluorescentes, agentes de anti-redeposición, etc, fueron usados en estas pruebas. Limitando las composiciones a dos ingredientes solamente, es decir, un detergente activo y un reforzador, no podría existir interferencia alguna o efecto sobre la función de los reforzadores. La concentración del detergente activo en la solución de lavado fue constante a .03% en peso las concentraciones de los reforzadores en las soluciones de lavado variaron desde .03%, .04%, .045%, y .06%. Cada uno de los reforzadores no fue probado a cada una de estas concentraciones, y esto se hace aparente a partir de la información registrada en las figuras I a VI.

Además, las soluciones de lavado conteniendo 0.12 g. por litro de dureza (equivalente CaCO_3) fueron ajustadas con NaOH a un pH de 10 u 11 como se indica mas abajo. Las temperaturas de las soluciones de lavado fueron de 26.67°C. o de 50.00°C., también como se indica



adelante. La duración del ciclo de lavado fue de 10 minutos.

En todas las figuras, una diferencia de una unidad en la escala de evaluación representa una diferencia significativa. Esto quiere decir que un ama de casa típica podría fácilmente y consistentemente ver una diferencia significativa de limpieza entre dos tejidos cualesquiera que tengan evaluaciones separadas por una magnitud de por lo menos una unidad.

En la figura 1, los resultados fueron obtenidos con composiciones detergentes reforzadas conteniendo sulfonato de dodecibencéno sódico, el dodecilo siendo derivado del tetrapropileno. La temperatura de la solución de lavado fue de 60.00°C.

En la figura 1 puede verse que el tripolifosfato de sodio STP a una concentración de .06 g. por 100 ml. de agua registró un grado de 5, lo cual, como se ha dicho anteriormente, es un grado generalmente aceptable para el uso doméstico ordinario. A concentraciones menores que .06, sin embargo, debe notarse que el funcionamiento de limpieza desciende marcadamente hasta que a la concentración de .03 g./100 ml. de agua, el tripolifosfato de sodio registró exactamente 1 unidad. El ácido etilendiamin tetraacético (EDTA) a una concentración de .06%, o .06 g. por 100 ml. de agua, registró 7.1, significativamente mejor que el tripolifosfato de sodio. Sin embargo a la concentración de .045 g./100 ml.,



el EDTA registró unicamente 5.1, y a una concentración de .03 g./100 ml., la anotación de la evaluación para el EDTA descendió rápidamente a 0.4 unidades.

Por otra parte, tanto los compuestos reforzadores de la presente invención no solamente registraron por encima del tripolifosfato de sodio en la escala de evaluación, sino que ellos también demostraron una eficiencia notable en el mantenimiento de grados de limpieza superiores aún en las concentraciones mas bajas, es decir, .03 g./100 ml. de agua y .04 g./100 ml. de agua. Ambos el ácido etan-1-hidroxi-1,1,2-trifosfónico (sal pentasódica) y el ácido etan-2-hidroxi-1,1,2-trifosfónico (pentasódico) sorprendentemente demostraron este grado inesperado de eficiencia el cual, como puede verse en la figura 1, dió por resultado grados de evaluación de limpieza de 5 y mas altos. El resultado alcanzado por el compuesto de etan-1-hidroxi-1,1,2-trifosfonato es especialmente digno de mención. Su superioridad en limpieza sobre el tripolifosfato de sodio al nivel de uso de .06 g. es de magnitud totalmente inesperada. El hecho de que esta superioridad actualmente aumenta a niveles de uso mas bajos es singularmente significativa. Así, a concentración de .03% de etan-1-hidroxi-1,1,2-trifosfonato, el grado de limpieza es casi dos unidades de limpieza mas alto que el nivel obtenido con tripolifosfato de sodio a la concentración de .06%. También debe notarse la comparación de la curva empinada del EDTA con las curvas



relativamente planas del trifosfonato.

Estas mismas curvas relativamente planas pudieran extenderse hasta una concentración de uso de .015%. El valor práctico de la eficiencia notable de los compuestos de la presente invención será fácilmente aparente en situaciones de uso insuficiente de producto y para los formuladores de composiciones detergentes reforzadas y especialmente para aquellos interesados en composiciones detergentes líquidas reforzadas en donde se encuentran problemas especiales de formulación, es decir solubilidad, costo, etc.

En la figura 2 el detergente activo fue sulfato de alquilo de sebo sódico. Las otras condiciones fueron exactamente similares a aquellas discutidas en los términos de la figura 1. Existe una similitud marcada entre las curvas de la figura 1 y las de la figura 2. Aquí nuevamente, las curvas del etan hidroxitrifosfonato son relativamente planas dentro de una amplia escala de concentraciones. En contraste, ambos el tripolifosfato de sodio y el ácido etilendiamin tetraacético (EDTA) descienden rápidamente en funcionamiento de limpieza a medida que se disminuye la concentración a usar. Aún con un detergente excelente tal como el sulfato de alquilo de sebo, la contribución reforzadora de los trifosfonatos es mediblemente significativa. Como en la figura 1, se puede observar en la figura 2 que los grados de limpieza de los trifosfonatos a .03% exceden



ampliamente al tripolifosfato de sodio y al EDTA a concentraciones iguales. El etan-1-hidroxi-1,1,2-trifosfonato a .03% supera al tripolifosfato a .06% confirmando la eficiencia reforzadora aumentada de las composiciones de la presente invención.

También fueron hechas evaluaciones de limpieza en agua relativamente fría, es decir 26.67°C., con compuestos detergentes noniónicos y zwitterionicos para demostrar la marcada flexibilidad que los compuestos reforzadores novedosos descritos ofrecen al formulador de detergentes. Aunque el número de pruebas fue ligeramente menor que el descrito en las figuras 1 y 2, las mismas son todavía adecuadas para demostrar consistentemente los altos niveles de limpieza y la mayor eficiencia de los compuestos reforzadores del trifosfonato.

En la figura 3 el detergente usado fue 3-(N,N-dimetil-N-hexadecilamonio) propan-1-sulfonato. El pH fue 11; la temperatura 26.67°C., la concentración del detergente .03%. El grado de limpieza del etan-1-hidroxi-1,1,2-trifosfonato a .03% fue casi dos unidades completas de evaluación mayor que el tripolifosfato de sodio a igual concentración, y significativamente mejor que el tripolifosfato de sodio o el ácido etilendiamin tetraacético (EDTA) a .06%.

La figura 4 muestra los resultados de limpieza notables obtenidos con un detergente noniónico representativo, el óxido de dimetil dodecil fosfina. La tempera-



tura de la solución de lavado fue de 26.67°C. y el pH fue 11. El funcionamiento de limpieza superior del etanol-1-hidroxi-1,1,2-trifosfonato usado como reforzador es fácilmente aparente. Resultados igualmente buenos son obtenibles con los otros detergentes noniónicos revelados arriba.

En otra prueba que fue llevada a cabo, el etanol-1-hidroxi-1,1,2-trifosfonato fue comparado a .03% con tripolifosfato de sodio a .06% usando sulfato de tetradecilo sódico en una solución de lavado teniendo una temperatura de 26.67°C., un pH de 11 y 0.12 g./l. de dureza. El resultado fue que el grado de limpieza obtenido con el reforzador de trifosfonato (7.2) fue casi una unidad completa de evaluación mas alta que el grado de limpieza del tripolifosfato de sodio (6.3).

Resultados de limpieza comparativos fueron obtenidos también con otro detergente zwitterionico, 3-(N-alkuil-N,N-dimetilamonio de aceite de coco)-2-hidroxi-propano-1-sulfonato, usando concentraciones en pesos iguales de .06% en una solución de lavado de pH 11, a 26.67°C., dureza de 7 granos. El etanol-1-hidroxi-1,1,2-trifosfonato funcionó en paridad con el ácido etilendiamin tetraacético (EDTA) y con el tripolifosfato de sodio (STP). Ya que no existió en esta prueba ventaja alguna clara para los trifosfonatos, puede esperarse razonablemente que en vista de que los resultados de limpieza son iguales a .06%, la curva proyectada para el trifosfonato a

27 JUN 1961



concentraciones mas bajas seguiría la tendencia usual de las figuras I a IV.

Las muestras de cuellos y puños lavados de acuerdo con la discusión precedente, usando los compuestos reforzadores y detergentes representativos, y para los cuales los resultados de limpieza aparecen en las figuras I, II, III y IV fueron después examinados para evaluar los resultados de funcionamiento para "blancura".

Las mediciones de blancura fueron hechas en la parte de atrás de los puños con un reflectómetro foto-eléctrico disponible comercialmente, un metro de color y de diferencia de color Hunter fabricado por el Laboratorio Henry A. Gardner, Inc. Este instrumento está diseñado para distinguir diferencias de color y opera basado en el principio del colorímetro de tres estímulos. De acuerdo con este principio, la reflectancia difusa a 45° de un rayo de luz incidente sobre una muestra de prueba es medida a través de una combinación de filtros verde, azul y ambar. El circuito eléctrico del instrumento está diseñado de manera que los valores de luminosidad y cromaticidad para la muestra de prueba son leídos directamente. La desviación del blanco (tomando como blanco standard TiO_2) de la muestra de prueba se calcula introduciendo los valores de luminosidad y cromaticidad obtenidos en una fórmula compleja suministrada por el fabricante del instrumento. Una evaluación del funcionamiento de blancura relativo comparado al de una compo-



sición detergente standard es obtenida de esta manera para las formulaciones de prueba y es interpolada en una escala 1-10. Una descripción mas comprensiva de este dispositivo y de su forma de operación aparece en Color In Business, Science and Industry por Deane B. Judd, páginas 260-262, publicado por John Wiley and Sons, New York, (1952).

Las ventajas claras en funcionamiento y eficiencia para los compuestos de trifosfonato discutidos arriba en conexión con la limpieza fueron también aparentes en estas mediciones de "blancura". Esto resultó especialmente cierto con el compuesto etan-1-hidroxi-1,1,2-trifosfonato. Ambos compuestos el 1-hidroxi y el 2-hidroxi ofrecieron excelentes resultados de blancura, es decir, siempre en paridad con el tripolifosfato de sodio o significativamente superiores al mismo.

En ningún caso el tripolifosfato de sodio o el ácido etilendiamin tetraacético (EDTA) mostraron una ventaja clara sobre los reforzadores de trifosfonato descritos aquí. Las mediciones de blancura tomadas en muestras lavadas con .03% de concentración de reforzador mostraron una ventaja clara en eficiencia en favor de los reforzadores de trifosfonato.

La evaluación de la capacidad de los reforzadores representativos para el "mantenimiento de blancura" fue realizada mediante el método siguiente. Muestras de paño de algodón no ensuciadas fueron lavadas con las soluciones de lavado obtenidas de las pruebas de limpieza.



En otras palabras, las muestras no ensuciadas son añadidas al agua "sucia" de lavado procedente de las pruebas de "limpieza". Las muestras de paños son secadas y entonces la blancura de las mismas es medida mediante un colorímetro Hunter para color y diferencia de color siguiendo el procedimiento descrito arriba. La suciedad adherida a los paños de algodón es una medida relativa de la suciedad que ha sido absorbida de las soluciones de lavado conteniendo los reforzadores representativos mencionados anteriormente. Aquí existen factores ajenos a las características de anti-redeposición de la composición detergente reforzada. Sin embargo, esta es, una forma de demostrar esta propiedad, y de comprobar el funcionamiento relativo, la prueba es de valor.

Por medio de estas pruebas, se comprobó que los compuestos reforzadores de etan hidroxí trifosfonato de la presente invención tienen propiedades muy valiosas de mantenimiento de blancura. En todos los casos, los reforzadores de etan-1-hidroxí-1,1,2-trifosfonato y etan-2-hidroxí-1,1,2-trifosfonato presentaron resultados de mantenimiento de blancura superiores a los de tripoli-fosfato de sodio y ácido etilendiamin tetraacético (EDTA) o por lo menos en paridad con los mismos. Debe tenerse en cuenta que aquellos ejemplos en donde los resultados de mantenimiento de blancura fueron comparables son actualmente ejemplos de eficiencia aumentada de los compuestos reforzadores de trifosfonato. Esto es verdad

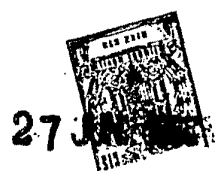


porque la cantidad de suciedad que está disponible para ser redepositada sobre los tejidos es proporcionalmente mayor en aquellos casos en donde mas suciedad fue removida durante el ciclo de lavado.

Los resultados de limpieza tabulados en las figuras I, II, III y IV muestran los resultados de limpieza mejorados sobre tripolifosfato de sodio o EDTA y establecen que existe en ellos tanto mas suciedad a mantener sin redepositarse. Los resultados de las mediciones de blancura mencionados arriba, por lo tanto muestran que los trifosfonatos funcionan mejor que el tripolifosfato de sodio y el EDTA como reforzadores para mantenimiento de blancura mejorados.

En muchos procesos y productos, industriales institucionales y domésticos, una cantidad pequeña de contaminación de un ión metálico presente en el agua puede afectar adversamente el color, la estabilidad, la apariencia, la calidad y las ventas de un producto o la eficiencia de un proceso. La función de un agente sequestrante o formador de complejos en ayudar a eliminar tales efectos adversos de los iones metálicos es bastante bien reconocida y apreciada.

Otra modalidad de la presente invención es proveer un proceso altamente mejorado para tratar soluciones acuosas conteniendo iones metálicos polivalentes mediante la adición a la solución de una cantidad efectiva de un compuesto de etan hidroxí trifosfonato. Ordinaria-



mente esta cantidad está en la escala desde .25 ppm hasta 10,000 ppm de la solución acuosa. Este aspecto de la presente invención está basado en el descubrimiento de las propiedades secuestradoras sobresalientes de los compuestos de trifosfonato novedosos descritos aquí.

Se ha reconocido generalmente que los agentes secuestradores, tales como secuestradores de amino ácido incluyendo el ácido nitrilotriacético y el ácido etilendiamin tetraacético, (EDTA) reaccionan con los iones metálicos polivalentes en base de mol a mol. La eficiencia relativa de los secuestradores está relacionada a su peso molecular. Mediante este criterio solo se observará por la tabla siguiente que los compuestos de etan hidroxí trifosfonato de la presente invención son, en orden de magnitud aproximadamente 3 veces tan eficientes como el tripolifosfato de sodio.

Como resultado de este descubrimiento, es posible emplear solamente aproximadamente 1/3 de mol de un compuesto etan hidroxí trifosfonato para secuestrar o formar complejo con tanto ión metálico en solución acuosa como toma una molecula completa de tripolifosfato de sodio. En otras palabras, los trifosfonatos proveen un mejoramiento de eficiencia del orden de 300%.

TABLA I

<u>Secuestrador</u>	<u>Capacidad para secuestrar calcio(g. de calcio/100 g de secuestrador)</u>
Tripolifosfato de Sódio (STP)	7.9



1968

Tetraacetato de etilendiamina (sal Na ₄)	10.6
Nitrilotriacetato (sal Na ₃)	14.6
Etan-2-Hidroxi-1,1,2-trifosfonato pentasódico (sal Na ₅ H)	21.8
Etan-1-Hidroxi-1,1,2-trifosfonato pentasódico (sal Na ₅ H)	24.1

Los datos de la Tabla I fueron obtenidos usando una modificación en la cual el caprato se substituyó por oxalato en la prueba nefelométrica del oxalato en The Journal of Physical Chemistry, Volumen 64, 1398 (1960), escrito por R. R. Irani y C. F. Callis. Las pruebas fueron efectuadas a 25°C. y a pH 11.

En adición a la notable eficiencia de los compuestos de etan hidroxí trifosfonato que se evidencia en la Tabla I, existe otra característica digna de tenerse en cuenta que distingue a la presente invención de los otros compuestos secuestradores conocidos anteriormente. Se ha descubierto que un complejo formado entre un ión metálico tal como el calcio y un secuestrador de trifosfonato presenta una relación molar de calcio a trifosfonato de aproximadamente 2:1. De esta manera, cada mol de etan-1-hidroxi-1,1,2-trifosfonato, por ejemplo, forma complejos con por lo menos 2 mols de calcio por mol de trifosfonato. En comparación los secuestradores tales como tripolifosfato de sodio (STP) y ácido etilendiamin tetraacético (EDTA), tienden a formar complejos en una relación molar de 1:1. De cuanto se cono-



1968

ce, esta es la primera clase de secuestradores descubiertos hasta el presente que proveen este tipo de formación de complejos tan sobresalientes.

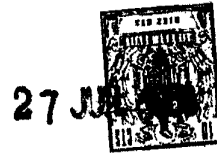
Otra propiedad que distingue a un secuestrador superior de los ordinarios es la fortaleza del complejo de ión metálico que se forma. En esta base también, los secuestradores de etan hidroxí trifosfonato de esta invención ofrecen ventajas sobre los otros secuestradores conocidos.

La molécula de etan-1-hidroxi-1,1,2-trifosfonato o la de etan-2-hidroxi-1,1,2-trifosfonato tienen mayor efecto sobre la eficiencia secuestradora de calcio de lo que pudiera esperarse basado en la insignificante eficiencia secuestradora de calcio observada para aquellos compuestos cuyos ácidos tienen la fórmula $H_2O_3PCH_2COOH$, $H_2O_3PCH_2OH$ y $H_2O_3PCH_2CH_2PO_3H_2$. La comparación dada en la Tabla II mas abajo es interesante.

TABLA II

<u>Fórmula del Acido</u>	<u>Eficiencia Se- cuestradora de calcio</u>	<u>Efecto/Fosfonato Mitad</u>
Acido etan-1-hidroxi- 1,1-difosfónico CH_3 $C(OH) (PO_3H_2)$	1.56 Ca/mol	0.78 Ca/(PO_3 H_2)
Acido etan-2-hidroxi- 1,1,2-trifosfónico $H_2O_3PCH(OH)CH(PO_3H_2)_2$	2.13 Ca/mol	0.71 Ca/(PO_3 H_2)
Acido etan-1-hidroxi- 1,1,2-trifosfónico $H_2O_3PCH_2C(OH) (PO_3H_2)_2$	2.39 Ca/mol	0.79 Ca/(PO_3 H_2)

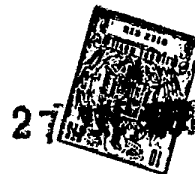
Basado en las destacadas propiedades secuestra-



doras de los compuestos etan hidroxí trifosfonato, la presente invención provee un proceso mejorado para tratar soluciones acuosas mediante la adición a la solución de una cantidad efectiva de un compuesto trifosfonato. Las aplicaciones específicas de tal proceso incluyen el ablandamiento de agua ya que los trifosfonatos actúan sobre los iones metálicos que son parte de los materiales que producen la dureza del agua, es decir los iones de calcio y magnesio. En tal proceso como se apreciará de la discusión anterior, no es necesario trabajar con cantidades estequiométricas, el uso de cantidades menores que las cantidades estequiométricas retarda efectivamente o inhibe la formación de calcita.

Otras aplicaciones adicionales son también aparentes por la descripción anterior de la invención entre estas se cuentan la desincrustación de textiles en los cuales las sales de metal alcalino térreo se han depositado. La disminución del contenido de cenizas en los tejidos que han sido tratados con agentes conteniendo jabón o pirofosfato, en procesos de limpieza tales como en el lavado de botellas en el cual la precipitación de calcita se evita mediante la adición a la solución de lavado de cantidades efectivas de un secuestrador de trifosfonato.

Los etan hidroxí trifosfonatos son también adecuados como aditivos para baños colorantes para textiles, en los cuales los mismos forman complejos con los iones



metálicos que de otra manera producirían tonalidades indeseables de color. Todavía otras aplicaciones adicionales incluyen los usos en agricultura tales como la preparación de concentrados de herbicidas y composiciones para el tratamiento de las plantas, usos fotográficos en los cuales los elementos presentes en el agua dura son la causa de sedimentos y de turbidez en las soluciones para revelar y fijar. En situaciones de limpieza industrial en las cuales se forman incrustaciones y sedimentos, tales como incrustaciones del agua dura, piedra de la leche, piedra de la cerveza, jabones metálicos, compuestos limpiadores de piso, incrustaciones de calderas y evaporadores, e incrustaciones en los evaporadores de azúcar. En el acabado y teñido de los textiles, los secuestradores de la presente invención pueden ser usados en conjunción con los pasos de blanqueo y abrillantamiento, y en los baños de desapresto y teñido.

Los compuestos de etan hidroxí trifosfonato de la presente invención son también útiles como aditivos para la goma sintética, en los procesos de tenería, en las separaciones de las tierras raras, así como en los productos farmacéuticos. Todavía otros usos valiosos de los secuestradores se encuentran en la literatura incluyendo un texto titulado "Organic Sequestering Agents" escrito por S. Chaberek and A. Martell, publicado en 1959 por John Wiley & Sons, Inc., New York, N.Y.



27 JUN

- La discusión anterior señala que los etan hidroxí trifosfonatos son útiles como reforzadores y también que los mismos son útiles como secuestradores, Debe notarse que la actividad reforzadora de estos compuestos no está directamente relacionada con la habilidad secuestradora de estos materiales. La acción reforzadora es claramente demostrable aún si se usa agua destilada exclusivamente en las pruebas de detergencia. Además no existe correlación predecible entre los funcionamientos relativos de los secuestradores y de los reforzadores de detergentes. Algunos secuestradores altamente eficientes son superados como reforzadores por secuestradores menos efectivos.

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, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPOSICIONES DETERGENTES", caracterizándose por lo siguiente:
25. 1.- Procedimiento para preparar composiciones detergentes, caracterizado porque un detergente orgánico se mezcla con ácido etanhidroxítrifosfónico ó una sal del mismo, en una proporción de entre ambos componentes del orden de 2:1 a 1:10, en peso, aproximadamente.
- 30.



2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la citada mezcla se efectua en una proporción entre ambos componentes del orden de 1:1 a 1:6 en peso, aproximadamente.

5. 3.- Procedimiento para preparar composiciones detergentes, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, y planos.

Esta Memoria consta de ochenta y cinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

THE PROCTER & GAMBLE COMPANY.

L. GOMEZ ACEBO Y MODEI
Firmado: F. Hernández Ruiz

555.529

27 JUN



Fig. I

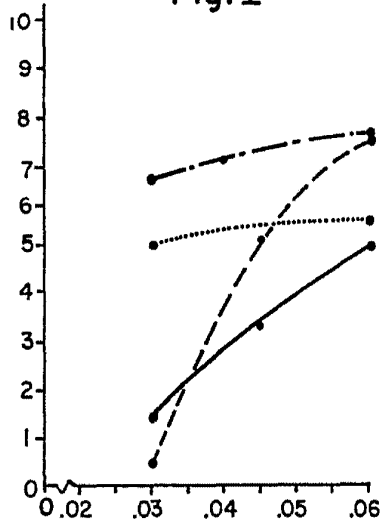


Fig. II

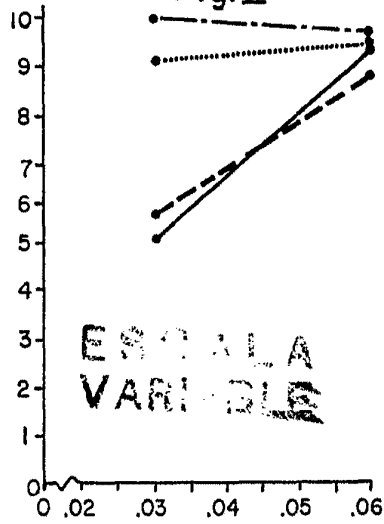


Fig. III

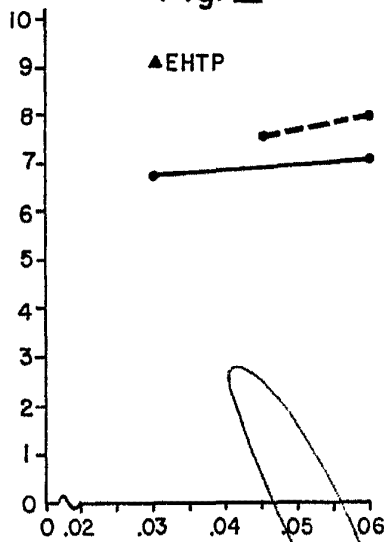
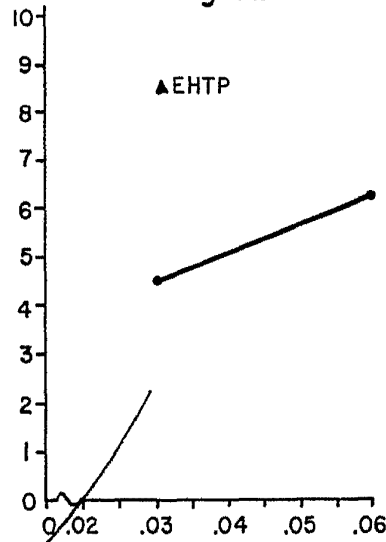


Fig. IV



27 JUL 1938

Handwritten scribbles and a horizontal line.

HOME AERO Y MODEI
Dr. E. Hernández Rola