

P.- 20.433



A 51.737
U.S. 859.812 MB (AMS)

263 053

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 6 de Diciembre de 1.960, con el Nº 263.053

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de ROHM & HAAS COMPANY, entidad norteamericana,
establecida en 222 West Washington Square, Filadelfia,
Pensilvania, Estados Unidos de América, por:

"UN METODO DE PREPARAR ADUCTOS DE OXIDO DE ETILENO
Y DIALCOHILFENOLES".

=====

Este invento se refiere a aductos de óxido de etileno de dialcohilfenoles.

Se conocen ya los productos de adición de dialcohilfenoles, habiéndose encontrado que son particularmente útiles como emulsionantes. Por ejemplo, puede citarse la patente americana 2.593.112. En ésta, se describe que, cuando se añaden aproximadamente 10-25 moléculas de óxido de etileno a un fenol dialcohilado, en el que cada sustituyente alcoholico tiene por lo menos 6 átomos de carbono y la suma de los



263 053

átomos de carbono en los sustituyentes alcoholo excede de
14. puede obtenerse una potencia emulsionante mayor que
con aductos de óxido de etileno-dialcoholifenol hasta cier-
to punto análogos, que se habían descrito anteriormente,
5 p. ej. en la patente americana 2.213.477.

Al señalar que se añade un cierto número de moles
de óxido de etileno a otro compuesto tal como un dialco-
hilfenol, se conoce y se sabe de modo general que esto
conducirá a un producto que tenga unos límites de distri-
10 bución de peso molecular relativamente amplios. Es decir,
aunque el peso molecular promedio del producto total puede
indicar que el número promedio de moles de óxido de etile-
no contenido en el mismo se aproxima al número de moles
del mismo que se añadieron, cualquier molécula determi-
15 nada del producto final puede tener realmente más o me-
nos óxido de etileno que el número promedio dicho.

Así, por ejemplo, en el caso en que se añadan 10 moles
de óxido de etileno a un dialcoholifenol por un procedimien-
to corriente, tal como se describe en la patente america-
20 na 2.593.112, el producto puede tener un promedio de 10
moles de óxido de etileno por mol del dialcoholifenol; pero
puede haber algunos moles del producto que tengan nada -
más que 2 moles o que en cambio alcancen hasta 35 moles
de óxido de etileno. Estos límites relativamente amplios
de distribución del peso molecular de la porción (poli)-
25 etoxi de tales aductos, aunque varía en grado de un pro-
ducto a otro, es en muchos casos un gran inconveniente en
cuanto a la utilidad máxima que puede derivarse del produc-
to final.

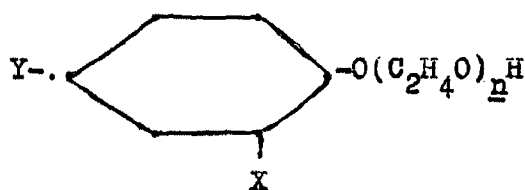
30 El invento de la solicitante supera este obstáculo

263053



proporcionando nuevas composiciones y un método simplificado para su fabricación, en los que la distribución del peso molecular de los aductos de óxido de etileno es relativamente estrecha. Esto se consigue empleando cantidades de catalizador considerablemente mayores que las que se consideraban hasta ahora convenientes o factibles en reacciones en las que se añade óxido de etileno a un dialcohilfenol.

De acuerdo con el presente invento, se proporciona en un aducto de óxido de etilenofenol alcoholado, que se ha preparado tratando el fenol con óxido de etileno en presencia de 10 moles, aproximadamente, a 80 moles, aproximadamente, por ciento de un catalizador del grupo constituido por los metales alcalinos y sus hidróxidos, carbonatos y alcoholatos a temperaturas comprendidas entre 120° - aproximadamente y 200° C., aproximadamente una mezcla de compuestos que tiene la fórmula:



donde X es un grupo alcoholilo que tiene por lo menos tres átomos de carbono e Y es un grupo alcoholilo que tiene por lo menos un átomo de carbono, oscilando la suma de los átomos de carbono en X e Y desde 4 a 37, y n es un número promedio comprendido entre 2 y 25, siendo el aducto, de modo ilustrativo, tal que, cuando se ha preparado usando dinonilfenol como fenol alcoholado, con 16,40 moles por ciento de catalizador, y n = 2,13, el tanto por ciento de dinonil fenoxietoxietanol y dinonilfenoxietoxietoxie-

25

30

263053



tanol del mismo alcanza un total de 58,8, aproximadamente, y siendo, de modo ilustrativo, tal que, cuando el aducto se ha preparado con la misma cantidad de catalizador pero con $n = 9,15$, el tanto por ciento de polietoxietanoles contenidos en el mismo que tienen pesos moleculares entre los límites de 400-1000 comprende aproximadamente 87,3 % de la mezcla y el peso molecular máximo del dinonilfenoxipolietoxietanol es aproximadamente 1285.

El invento del solicitante se comprenderá por la siguiente descripción, junto con los dibujos que se acompañan, en los que:

La figura 1 es un gráfico que muestra la separación cromatográfica de un aducto de un dinonilfenol y 2,13 moles de óxido de etileno obtenido con 16,4 moles por ciento de catalizador;

La figura 2 es un gráfico que muestra la separación cromatográfica de un aducto de un dinonilfenol y 2,14 moles de óxido de etileno obtenido con 2,73 moles por ciento de catalizador;

La figura 3 es un gráfico de dos separaciones o extracciones en contracorriente Craig que compara de modo ilustrativo la distribución de peso molecular en una muestra de dinonilfenol a la que se han añadido 9,15 moles de óxido de etileno usando 16,4 moles por ciento de catalizador y una muestra de dinonilfenol a la que se han añadido 9,16 moles de óxido de etileno usando 2,73 moles por ciento de catalizador;

La figura 4 es un gráfico análogo al de la figura 3, que corresponde a los datos indicados en la Tabla IX y que presenta los pesos moleculares calculados a partir

263 053



de la absorbancia observada en función del peso por ciento separado; y

La figura 5 es un gráfico análogo al de la figura 4 que presenta la dispersión de pesos moleculares calculados a partir de los valores de absorbancia observados.

Usualmente, tal como en la patente americana -- 2.593.112, la concentración del catalizador está comprendida entre 1, aproximadamente y 3, aproximadamente, moles por ciento del dialcohilfenol usado. Por los datos de que se dispone, nunca se han usado antes de ahora -- más de 6 ó 7 moles por ciento, aproximadamente, en la oxietilación de dialcohilfenoles. En neto contraste con esto, el presente invento abarca el uso de 10 a 80 moles por ciento, aproximadamente, preferiblemente de 10 a 30 moles por ciento. Un resultado han sido las composiciones que son emulsionantes solubles en aceite, que, sorprendentemente, son muy superiores a las que han podido obtenerse con cantidades menores de catalizador según las técnicas hasta ahora empleadas. Además, han proporcionado -- emulsionantes agrícolas útiles tal como se emplean en -- aceites de riego "durmientes" y varios sistemas herbicidas, y excelentes aditivos para aceites inhibidores de la oxidación.

La solubilidad en aceite y las propiedades emulsionantes de las nuevas composiciones preparadas de acuerdo con el presente invento son superiores por las siguientes razones. Se conoce el procedimiento de adición de óxido de etileno a los dialcohilfenoles de manera que el equilibrio hidrófobo-hidrófilo es tal que el material es soluble en aceite y, no obstante, tiene propiedades emulsionan-

253053



tes. Sin embargo, si se siguen las condiciones de las -
técnicas hasta ahora utilizadas, los productos, o bien
no son completamente solubles en aceite en los aceites
disolventes comunes a causa de que tienen porciones hi-
5 drófilas excesivamente largas, o bien no poseen propie-
dades emulsionantes suficientes a causa de que tienen -
porciones hidrófilas excesivamente cortas. Según se ha
descubierto, la razón de esta paradoja es que, bajo las
condiciones descritas en las técnicas hasta ahora emplea-
10 das, se obtienen límites de distribución de peso molecu-
lar relativamente amplios de los productos cuando se aña-
de óxido de etileno a los dialcohilfenoles. Los miembros
de peso molecular menor son solubles en aceite, pero emul-
sionantes pobres y los miembros de peso molecular mayor
15 son buenos emulsionantes, pero insolubles en aceite.

Los emulsionantes solubles en aceite mejorados que
se obtienen de este modo, por ser considerablemente más
solubles en los disolventes aceitosos comunes, eliminan
una gran parte de la necesidad de mezclarlos con otros
20 materiales solubles en aceite para obtener las solucio-
nes claras que son muy convenientes en varias aplicacio-
nes. Una ventaja adicional reside en el hecho de que las
concentraciones de catalizador mayores proporcionan velo-
cidades de reacción más rápidas durante la oxietilación
25 y, por tanto, permiten realizar la reacción a temperaturas
menores. Otra ventaja más reside en el hecho de que los
emulsionantes proporcionados por el presente invento tie-
nen una baja tendencia a causar espumación de las emulsio-
nes.

30 Los productos únicos del presente invento se obtienen

263053



por adición de 2 a 25 moles, aproximadamente, de óxido de etileno a un fenol dialcoholado en el que la suma de los átomos de carbono en los sustituyentes alcohilo está comprendida entre 4 y 37, teniendo cada sustituyente por lo menos un átomo de carbono. Para que sean efectivos, los fenoles alcoholados a que se refiere este invento tienen que tener por lo menos uno, pero no dos, grupos alcohilo voluminosos, tales como un grupo isopropilo, butilo terciario o grupo alcohilo de cadena ramificada mayor en la posición orto del fenol. También son útiles los grupos alcohilo voluminosos normales en la posición orto, aunque, en algunos casos, su funcionamiento en este invento no es tan efectivo como el de los grupos de cadena ramificada. Los fenoles dialcoholados pueden prepararse de cualquier modo conveniente, tal como por los medios corrientes en los que las olefinas deseadas se hacen reaccionar sobre un fenol en presencia de un agente de condensación gaseoso, como el fluoruro de boro.

Ejemplos de fenoles alcoholados a los que ha de añadirse el óxido de etileno son: di-sec-amilfenol, di-isodihexilfeno, diisohexilfenol, di-terc-octilfenol, di-terc-octil-o-cresol, t-octadecilcresol, di-iso-nonilfenol (generalmente una mezcla de isómeros con un promedio de 9 átomos de carbono), di-iso-decilfenol, di-terc-dodecilfenol, y análogos.

La conversión de los fenoles alcoholados en los productos de adición deseados puede realizarse tratando los fenoles con óxido de etileno en presencia de un catalizador, tal como los metales alcalinos o sus hidróxidos, carbonados, o alcoholatos, a temperaturas comprendidas en-

263053



tre 120 y 200° C., aproximadamente. El óxido de etileno se añade en cualquier cantidad que sea necesaria para dar un producto con las características que se desean para una aplicación específica.

5

EJEMPLO 1

La oxietilación de fenoles alcohilados de cadena ramificada primaria a concentraciones de catalizador relativamente altas, que caracterizan el presente invento, proporciona muchos efectos nuevos y útiles que no pueden obtenerse con los productos fabricados con las concentraciones de catalizador bajas de las técnicas hasta ahora seguidas. Se ha aludido anteriormente a los límites más estrechos de la distribución de óxido de etileno en los productos que resulta al usar concentración de catalizador mayor. La prueba evidente del hecho de que hay una diferencia en los límites (es decir, una diferencia en la composición real de los productos) puede verse por los datos de la Tabla 1 donde se comparan los puntos de enturbiamiento de varios aductos de óxido de etileno-dinonilfenol a diferentes niveles de concentraciones de óxido de etileno y catalizador (KOH).

25

30



283 053
Tabla I

	<u>Moles de óxido de etileno</u>	<u>Moles % de catalizador</u>	<u>Punto de enturbiamiento (° C.)</u>
5	18.0	2.73	64.4
	18.0	16.40	67.0
	20.0	2.73	77.0
	20.0	10.90	80.5
10	20.0	27.30	83.5
	22.1	5.45	88.5
	22.0	10.90	90.0
	21.9	16.40	90.0

15 Como las relaciones ponderales han permanecido - esencialmente inalteradas a cada nivel de contenido de óxido de etileno, el incremento en el punto de enturbiamiento que resulta cuando se aumenta la cantidad de catalizador tiene que resultar de la diferencia en la distribución del óxido de etileno.

20 EJEMPLO 2

25 Por los datos de la Tabla II, pueden verse las diferencias en las composiciones, así como las diferencias resultantes en la solubilidad en aceite. En esta Tabla se compara la solubilidad (en un aceite de base neutra de 150 segundos que contiene un sulfonato metálico) de un dinonilfenol con 6 moles de óxido de etileno añadidos por el método corriente con poco catalizador, con la solubilidad del mismo aducto, fundamentalmente, preparado por el nuevo procedimiento de este invento con cantidad

30



de catalizador elevada.

263 53

TABLA II

	Moles de óxido de etileno	Moles % de catalizador	Peso % añadido al aceite base &)	Solubilidad a temperatura ambiente &&).		
				Almacenaje, días		
				1	3	5
5	6.00	3.82	0.5	H	H	H
			1.0	T	T	T
10	5.96	10.90	0.5	C	C	C
			1.0	C	C	C
	6.00	16.40	0.5	C	C	C
			1.0	C	C	C
5.96	27.30	0.5	C	C	C	
		1.0	C	C	C	
15	5.91	54.50	0.5	C	C	C
			1.0	C	C	C
	5.90	80.00	0.5	C	C	C
			1.0	C	C	C
5.95	100.00	0.5	H	H	H	
		1.0	T	T	T	

20 &) El aceite base está constituido por un aceite neutro de 150 segundos que contiene un sulfonato metálico.

&&) C = claro (soluble); H = neblinoso (insoluble);

T = turbio (insoluble).

25 Los datos de la Tabla II muestran además el carácter crítico de la concentración elevada de catalizador. Por debajo de 10-11 moles por ciento, el producto es insoluble en el aceite según se ha indicado; por encima de dicho nivel y hasta 80 moles por ciento, el producto es soluble en el aceite; pero cuando se emplea una

30 cantidad que llega hasta 100 moles por ciento de catali-

263 053



zador, el producto es insoluble. Todos estos datos de la
Tabla II confirman el hecho de que, siempre que se prepara
un aducto de óxido de etileno-dialcoholifenol con ayuda
de una cantidad de catalizador comprendida entre los lí-
mites reivindicados en el presente invento, se forma un
nuevo producto que es diferente y mejor que las composi-
ciones obtenidas con las concentraciones bajas de cata-
lizador según se conocían por las técnicas hasta ahora
seguidas.

10

EJEMPLO 3

Las diferencias en la composición se reflejan -
además en los datos que se dan en la Tabla III. Se com-
para aquí la solubilidad de un dinonilfenol con 25 moles
de óxido de etileno añadidos por el método corriente con
baja cantidad de catalizador con la solubilidad del mis-
mo aducto, fundamentalmente, preparado por el nuevo proce-
dimiento de este invento con cantidad elevada de cataliza-
dor. En este caso, el dinonilfenol etoxilado se mezcló con
un concentrado de emulsión toxafeno-queroseno en la rela-
ción de 60 % de toxafeno, 36 % de queroseno y 4 % del -
aducto óxido de etileno-dinonilfenol. El grado de solu-
bilidad se ensayó anotando si se formaban cristales en
las fases líquida o aérea después de reposo durante 6
días. Los resultados fueron como sigue:

25



53

Tabla III

	Moles de óxido de etileno	Moles por ciento de catalizador	Formación de cristales	
			Aire	Líquido
5	24.8	5.45	si	no
	25.2	10.90	no	no
	25.1	16.40	no	no
	24.9	64.30	no	no
	24.9	80.00	no	no
10	24.9	99.95	si	si
	24.6	100.00 (min.)	si	si

Los datos de la Tabla III indican además el carácter crítico de la concentración elevada de catalizador. Por debajo de 10-11 moles por ciento, el producto es relativamente insoluble en el concentrado en emulsión según se ha indicado; por encima de dicho nivel y hasta 80 moles por ciento, el producto es soluble tanto en la fase aérea como en la líquida; pero, cuando se emplea tanto como 100 moles por ciento de catalizador, el producto es insoluble. Así, pues, los datos de la Tabla III confirman además el hecho de que, siempre que se prepara un aducto de óxido de etileno-dialcoholifenol con ayuda de una cantidad de catalizador comprendida entre los límites reivindicados por el presente invento, se forma un nuevo producto que es a la vez diferente y mejor que las composiciones obtenidas con las concentraciones bajas de catalizador según se conocían en las técnicas anteriores.

EJEMPLO 4

Se condensó dinonilfenol con 9 moles de óxido de



263 53

etileno, usando diferentes concentraciones de catalizador (KOH) en exceso con relación a las empleadas hasta ahora en esta técnica. Partiendo de esta serie de reacciones, en las que se usaron procedimientos operatorios corrientes, se obtuvieron materiales que eran buenos emulsionantes solubles en aceite. El ensayo de estos materiales en cuanto a la solubilidad en aceite estableció claramente que la solubilidad resulta grandemente afectada por la concentración de catalizador. La Tabla IV muestra como la solubilidad en un queroseno refinado es directamente afectada por la concentración de catalizador. (Nota: el uso de queroseno desodorizado hace el ensayo más riguroso, incidentalmente, ya que el procedimiento de refinación aparta una cierta cantidad de los aromáticos que son efectivos en la solubilización de emulsionantes solubles en aceite y los enriquece en alifáticos).

TABLA IV

Moles % de catalizador	Peso de O.E. &)/pe so de DNP &&	% insoluble a 2% en Ultrasene	% insoluble a 1% en Ultrasene
2.73	1.10 (E9.0)	17	17
5.45	1.10 (E9.0)	8	4
8.18	1.11 (E9.0)	8	2
10.9	1.12 (E9.1)	4	2
13.6	1.12 (E9.1)	2	0
16.4	1.11 (E9.0)	0	0

&) O.E. = óxido de etileno

&& DNP. = dinonilfenol.

203053



Además, las composiciones obtenidas a 16,4 moles
% de catalizador, y a las que se habían añadido 8,0;
8,6; 9,0; 9,2; y 9,6 moles de óxido de etileno, fueron
todas completamente solubles a todas las concentracio-
5 nes desde 1 a 99 % en queroseno desodorizado (muy refi-
nado).

EJEMPLO 5

En la tabla siguiente pueden encontrarse ilustra-
10 ciones de la superioridad (solubilidad en aceite y resul-
tado de la emulsión) de los nuevos productos de este in-
vento. El emulsionante que se ensayó en aceites de rocía-
do "durmientes" fué un aducto de dinonilfenol con 8,0 mo-
les de óxido de etileno preparados de acuerdo con este in-
15 vento y usando 16,40 moles por ciento de catalizador. Se
prepararon soluciones al 1 por ciento y al cinco por cien-
to de este emulsionante en un aceite "durmiente" asequi-
ble en el comercio (Sun Oil nº 11), se agitaron bien y se
centrifugaron. No se depositó material insoluble en el
20 fondo del tubo de la centrífuga de ninguna de estas so-
luciones.

Por comparación, un $DNPE_8$ (aducto de dinonilfenol
- 8 moles de óxido de etileno) preparado utilizando 2,73 mo-
les por ciento de catalizador, no fué completamente solu-
25 ble a 1-5 % en el aceite "durmiente".

Cuando se forzaron dos partes de una solución al 1 %
del emulsionante de $DNPE_8$, obtenido de acuerdo con este in-
vento según se ha descrito arriba, sobre 98 partes de agua
de la cañería, y se invirtió el recipiente, se produjo una
30 emulsión. Esta no acusó separación de aceite libre en 15-30
minutos. La espuma de esta emulsión fué sustancialmente me-



263053

nor que la de emulsiones preparadas de modo análogo a partir de emulsionantes "solubles en aceite" disponibles en el comercio.

EJEMPLO 6a

5

En los resultados siguientes pueden encontrarse pruebas evidentes de la superioridad (solubilidad en aceite y resultado de la emulsión) de los nuevos productos de este invento en querosenos refinados.

10

Se prepararon soluciones de 2 % de $DNFE_9$ en un queroseno desodorizado a partir de un cierto número de los aductos de óxido de etileno-dinonilfenol obtenidos con tres cantidades, por lo menos, diferentes de catalizador. Se centrifugaron 12 ml. de cada solución a 2600 rpm. durante 20 minutos a temperatura ambiente. Se determinó después el tanto por ciento de separación del emulsificante añadido, para cada solución; los datos obtenidos de este modo fueron como sigue:

15

TABLA V

20

<u>Moles % de catalizador (KOH)</u>	<u>% Separación</u>
2,73	8
10,90	4
16,40	0

25

EJEMPLO 6b

Se siguió un procedimiento análogo al descrito en el Ejemplo 6a, a diferencia de que se usaron soluciones de $DNFE_9$ al 10 % en queroseno desodorizado, que después se refrigeraron a 2° C. para determinar si se separaría el -

30

263 053



aducto de óxido de etileno-dinonilfenol del Ultrasene,
y en qué cantidad. Los resultados fueron como sigue:

TABLA VI

	<u>Moles % de catalizador (KOM)</u>	<u>Peso % separado</u>
5	2.73	5.5
	5.45	3.2
	13.63	2.4
	16.40	1.9
10	27.30	0.9

EJEMPLO 7

Como un ejemplo adicional de la utilidad de este
invento, se hicieron ensayos de oxidación sobre varias
mezclas de un aceite SAE 10 W-30 "multigrade" que con-
tenía un detergente de sulfonato metálico, con diferen-
tes isononilfenoles oxietilados obtenidos con concentra-
ciones elevadas de catalizador. Ni el aceite ni el deter-
gente poseían propiedades inhibitoras de la oxidación,
según se determinó recubriendo paneles de acero SAE 1010 con
cada una y confinandolas en una cámara húmeda de acuerdo
con el ensayo standard descrito en la U.S. Government speci-
fication JAN-H-792 (antes, Joint Army-Navy specification
AN-H-31). En un día, todos los paneles así ensayados es-
taban completamente cubiertos de óxido.

Se repitió el mismo ensayo dos veces más, a excep-
ción de que, en estas pruebas, se añadió a la composición
detergente-aceite un dinonilfenol oxietilado preparado
con la concentración elevada de catalizador de este inven-
to. El fenol utilizado se había preparado en dos lotes, uno

263053



con 16,4 moles por ciento de catalizador y el otro con 27,3 moles por ciento de catalizador. En la preparación de las adiciones, se usaron muestras de 0,5 por ciento en peso para formar las composiciones de ensayo. Pane-
5 les de acero cubiertos con cada una de estas diferentes composiciones no acusaron manchas de óxido en absoluto después de 5 días.

EJEMPLO 8a

10 Los anteriores ejemplos han dado pruebas evidentes de que se obtienen productos completamente nuevos y muy mejorados con los métodos de catalizador en cantidad ele-
vada del presente invento, por comparación de sus caracte-
rísticas de resultado con las de los productos obteni-
15 dos por los métodos con poco catalizador de las técnicas anteriormente utilizadas. A causa de estas pruebas evidentes en el sentido de que el efecto de dichos productos tiene que ser diferente, puede deducirse que las diferencias son debidas a sus distribuciones diferentes del peso mo-
20 lecular, ya que cualquier otra variable posible habría permanecido inalterada. En el caso presente, y en el Ejem-
plo 8b, esta deducción se demuestra de un modo todavía más concluyente por medio de estudios cromatográficos y extracciones en contracorriente.

25 Los datos cuantitativos obtenidos por los estudios cromatográficos indican que la composición de una muestra (A) de un dinonilfenol con 2,13 moles de óxido de etile-
no preparada con 16,40 moles por ciento de catalizador es significativamente diferente de la de una muestra (B)
30 del mismo dinonilfenol con 2,14 moles de óxido de etileno

263053



5 preparada con 2.73 moles por ciento de catalizador. Se hicieron dos ensayos, lo más idénticos posibles, siendo la carga de 1,0000 gr. En cada caso, se usó una columna de 53 x 2 cm. con una junta externa de bola en la parte superior.

10 Se cargó la columna con una papilla de 30 gr. de ácido silícico en benceno de calidad reactivo, que se había purificado previamente pasándole a través de una columna de óxido de aluminio específicamente adaptado para absorción cromatográfica. Se usaron lana de vidrio y arena de Ottawa en la parte superior y en el fondo de la columna para proteger las superficies contra las alteraciones mecánicas. El aducto de óxido de etileno-dinonilfenol se cargó en forma de solución en 5-10 ml. de benceno. La columna se hizo funcionar bajo una presión de unos 25 cm. de nitrógeno seco, purificado, aplicada en la parte superior a través de la conexión de junta de bola. Se recogieron fracciones de volumen medidas, se evaporaron hasta liberar el disolvente y se pesaron los adsorbatos eluidos. La composición del disolvente era:

- 20 (1) 0-1620 ml. - 10 volúmenes % HCCl_3 en benceno (para el primer máximo);
- (2) 1620-2500 ml. - 50 vol % HCCl_3 en benceno (para el segundo máximo);
- 25 (3) 2500- 2700 ml. - acetona, calidad reactivo, purificada previamente sobre óxido de aluminio reactivo (para el tercer máximo).

30 Los pesos (en gramos) de los aductos de óxido de etileno, según se encontraron por los experimentos anteriores, y según se determinan a partir de los teóricos

283053



(calculados por el método de Flory, 62, J.A.C.S. 1561 (1940), fueron como sigue:

TABLA VII

5	Moles de óxido de etileno	Con 16,4 moles % de catalizador		Con 2,73 moles % de catalizador	
		Encontrado	Calculado	Encontrado	Calculado
	Impureza	.0328	---	.0332	---
	1	.2463	.2770	.3087	.2739
	2	.3684	.3485	.3267	.3476
10	3	.2204	.2168	.1776	.2183
	>3	<u>.1311</u>	<u>.1249</u>	<u>.1217</u>	<u>.1270</u>
		.9990	.9672	.9679	.9668

Estos datos se representan gráficamente en la fig.

15 1. Se determinaron los coeficientes de extinción molar espectrofotométricamente para las varias fracciones por el método de Kelley y Greenwald, 62 J. PHYS. CHEM. 1096 (1958, usando un espectrofotómetro Beckman DK-2 e isoocetano como disolvente. La absorción se leyó directamente en el máximo (276 m μ). Esta banda es debida al anillo bencénico contenido en estos compuestos.

20

TABLA VIII

25	Moles de óxido de etileno	Productos obtenidos con	Productos obtenidos
		16,4 moles % de catalizador.	con 2,73 moles % de catalizador.
	1	1.88 x 10 ³	1.92 x 10 ³
	2	1.93 x 10 ³	1.89 x 10 ³
	3	2.02 x 10 ³	1.91 x 10 ³
	>3	1.92 x 10 ³	1.82 x 10 ³

30

263053



El cálculo del coeficiente de extinción molar,

$$E_{\text{max.}} = \frac{A \times P.M.}{\text{Conc.} \times \text{trayectoria en la celda}}$$

5 depende de la asignación del peso molecular correcto para el material que se está examinando. Los valores calculados indican que los pesos moleculares han sido asignados con una exactitud de $\pm 5\%$. Los pesos moleculares asignados para las fracciones >3 óxido de etileno se calcularon
10 a partir de la distribución teórica según se determina por el método de Flory.

El método de cálculo de Flory, incidentalmente, utiliza las tres hipótesis siguientes:

15 1. El número de moléculas que se propagan permanece constante en toda la polimerización.

2. La constante de velocidad para adición de óxido de etileno a todos los polímeros es igual, independientemente de la longitud del polímero.

20 3. Todas las moléculas originales que se propagan (dionilfenol) reaccionan con un mol de óxido de etileno antes de que ocurra un encadenamiento apreciable.

Si se considera la segunda hipótesis, se deduce que, puesto que hay una diferencia en la distribución entre un par de muestras tal como DNPE_2 (aducto de dionilfenol y 2 moles de óxido de etileno), una preparada a concentraciones elevadas de catalizador y la otra a concentraciones bajas, tiene que haber diferencias correspondientes en la distribución entre cualquiera de tales pares de muestras que tengan más de 2 moles de óxido de etileno añadidos al dionilfenol y preparadas a concentraciones cata-
25
30

263-53



líticas diferentes (p. ej. 16.40 contra 2.73 moles %). Las pruebas evidentes de este hecho pueden verse en el Ejemplo 8b que se da más adelante.

5 El examen en el infrarrojo indica que el material en el primer máximo (figs. 1 y 2) obtenido a partir de separaciones cromatográficas de DNPE_2 está constituido principalmente por alcohol-aril éteres, hidrocarburos, y una pequeña cantidad de dinonilfenol. Los materiales en los máximos 2 y 3 se demuestra que son DNPE_1 y DNPE_2 respectivamente (E_1 y E_2 se refieren a uno y a dos moles de óxido de etileno).

10

Los análisis elementales de las fracciones obtenidas de las dos separaciones de DNPE_2 concuerdan generalmente bien con los valores teóricos, especialmente, si se tiene en cuenta que el peso molecular real de la porción dinonilfenol de cada fracción está sujeto a variación debida a la composición de los "nonenos" usados en su preparación. El peso molecular teórico para dinonilfenol ($\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{O}$: 347) se utilizó en los cálculos, y este puede ser únicamente una aproximación del peso molecular del dinonilfenol que se utilizó en realidad como sustrato en la adición de óxido de etileno.

15

20

Los resultados para la Muestra A (que, como se indica en la figura 1, es el aducto de 2.13 moles de óxido de etileno-dinonilfenol obtenido con 16.4 moles % de catalizador) y para la Muestra B (que, como se indica en la Figura 2, se ha obtenido con 2.73 moles % de catalizador), son como sigue:

25

263053



TABLA IX

	Moles de óxido de etileno.	Muestra A		Muestra B		Calculado &	
		C	H	C	H	C	H
5	1	79.78	11.81	79.88	11.93	79.94	11.87
	2	77.29	11.93	76.96	11.40	77.36	11.59
	3	74.48	11.18	74.33	11.21	75.26	11.37
	>3	72.54	10.83	71.15	10.82	72.99	11.13&&

& Basado sobre peso molecular de dinonilfenol = 347.

10 && Calculado para distribución teórica de >3 moles de óxi-
do de etileno determinada por el método de Flory.

EJEMPLO 8b

15 Extracciones en contracorriente, que se realizaron
en el aparato bien conocido de Craig con muestras de -
DNPE₉ (aducto de dinonilfenol óxido de etileno con 9
moles de óxido de etileno), han confirmado además el he-
cho de que el uso de concentraciones de catalizador rela-
tivamente elevadas en las oxietilaciones de dinonilfenol
20 dan como resultado productos con distribuciones estrechas
de peso molecular. En realidad, las muestras usadas fue-
ron DNPE_{9,15} preparado con 16,4 moles % de catalizador -
(Muestra A), y DNPE_{9,16} preparado con 2,73 moles % de ca-
talizador (Muestra B). La fig. 3 representa gráficamente
25 los resultados de estas separaciones, mostrando la distri-
bución de peso y demuestra claramente que el material pre-
parado con la concentración más elevada de catalizador tie-
ne una distribución más estrecha que el preparado con la
concentración baja de catalizador.

30 Se determinaron pesos moleculares sobre cada cuarta



fracción de ambas separaciones por el método espectro-
fotométrico ultravioleta descrito en el Ejemplo 8a. Los
disolventes usados fueron cloroformo, metanol e isooc-
tano. La absorbancia máxima se produjo a 276 m μ , excepto
5 para las primeras pocas fracciones y las últimas pocas
fracciones, que es cuando podría esperarse que se presen-
taran impurezas de todas clases (tal como polietilenoglic-
oles, poliolefinas, nonilfeniléteres, etc.).

Los pesos moleculares se calcularon usando la rela-
10 ción

$$P.M. = \frac{E \text{ max. } \times \text{ concentración } \times \text{ trayectoria en la celda}}{A}$$

donde $E \text{ max.}$ = coeficiente de extinción y A = absorban-
15 cia. Se utilizó el valor de $1,90 \times 10^3$ para $E \text{ max.}$ sobre
la base de los resultados obtenidos en el análisis de -
las muestras purificadas por cromatografía de DNPE₁ y -
DNPE₂. Se encontró que $E \text{ máx.}$ no variaba con los disolven-
tes usados. Esto se estableció determinando la absorban-
20 cia de una muestra de DNPE₁ en metanol, cloroformo e isooc-
tano. Los valores calculados de $E \text{ max.}$ a partir de estas
determinaciones fueron todos $1,90 \pm 0,02 \times 10^3$.

La fig. 4 es un gráfico de los pesos moleculares de
las fracciones determinados como se ha descrito arriba en
función del peso por ciento separado, representando tam-
25 bién la Muestra A una composición preparada con 16,40 mo-
les % de catalizador y la Muestra B una composición pre-
parada con 2,73 moles % de catalizador.

Partiendo de la Fig. 4, se obtuvieron los datos
30 que se dan en la Tabla X:



263053

TABLA X

	<u>Muestra A</u>	<u>Muestra B</u>
% de mezcla con p.M. = 400-1000	87,3	82,8
% de mezcla con p.M. = >1000	5,9	10,4
% impurezas	6,8	6,8
Límites de P.M. de aducto óxido de etilenodinitrofenol idén- tificados.	400-1285	400-1965

La Fig. 5 es un gráfico, basado en la Tabla X, que muestra los límites de pesos moleculares de las mismas muestras A y B según se determinan por cálculo a partir de los valores de absorbancia observados, usando la relación descrita arriba. Este gráfico muestra, de un modo muy claro las amplias diferencias en la distribución de peso de aductos de óxido de etileno-dinitrofenol que pueden obtenerse usando diferentes cantidades de catalizador. Los resultados comparativos aquí expuestos muestran de un modo completamente claro que, cuando se usan las cantidades de catalizador relativamente elevadas de acuerdo con este invento, la distribución de peso molecular es mucho más estrecha que cuando se usan las cantidades de catalizador relativamente bajas según las técnicas seguidas antes de ahora.

EJEMPLO 9

Anteriormente se han indicado instrucciones generales para la preparación de los productos de adición del presente invento, tratando los fenoles alcoholados con óxido de etileno en presencia de un catalizador adecuado, Puede ser útil para los que hayan de poner en práctica el



presente invento disponer del procedimiento completo -
explicado en esta Memoria descriptiva con el fin de sim-
plificar el modo operatorio. Así, pues, a continuación
se da un procedimiento típico con todo detalle, emplean-
do en este caso 16,40 moles por ciento de catalizador
para preparar DNPE₉.

En un matraz tarado provisto de un agitador, ter-
mómetro, escape, y entrada de gas, se pesaron 4,5 partes
de KOH al 85 % en polvo y 150 partes de dinonilfenol -
(índice de OH = 156, peso equivalente = 360). El matraz
se cerró y se comenzó la agitación. Se aplicaron vacío
y calor y se agitó el contenido durante 1 hora a 125-135°
C. a una presión de 2-10 mm. Hg para expulsar el agua. Se
quitó el vacío y el sistema se puso a una presión de, apro-
ximadamente, 0,28 kg./cm². con nitrógeno seco. Se unió
al sistema un matraz que contenía 175 partes de óxido
de etileno líquido, y se inundó 8 veces con nitrógeno.
El matraz que contenía el dinonilfenol se calentó a 150°
C., durante cuyo tiempo se inundó el sistema 5 veces con
óxido de etileno, por calentamiento del matraz que conte-
nía el óxido de etileno, de manera que la presión en el
sistema aumentó a unos 0,28 kg./cm², y luego relajando la
presión hasta, aproximadamente, 0,07 kg./cm². El óxido
de etileno se añadió al dinonilfenol agitado enérgicamente
durante 40 minutos a 150 ± 2° C. mientras que la presión
en el sistema se mantenía aproximadamente a 0,28-0,42 kg./
cm². calentando el matraz que contenía el óxido de etile-
no. Cuando la totalidad del óxido de etileno había desti-
lado pasando al matraz de reacción, se llenaba el sistema
a unos 0,28 kg./cm²., aproximadamente, con nitrógeno, y
luego se enfriaba a temperatura ambiente. El sistema se de-
jaba sin presión, se inundaba dos veces con nitrógeno, y

263053



el matraz se retiraba y se pesaba. El incremento de peso
fué 167 partes. Esto corresponde a la formación de DNEE_{9,07},
peso de óxido de etileno (OE)/peso de dinonilfenol (DNP)
= 1,11. El contenido se agitó después durante media hora
5 mientras se burbujeaba gas carbónico para neutralizar el
catalizador.

Una porción de 200 partes del producto se trasladó
a un matraz de tres bocas provisto de agitador, termómetro
y condensador, y con una llave en el fondo. Se diluyó -
10 después con 100 partes de tolueno, se agitó y se diluyó
nuevamente con 50 partes de agua de la cañería. La mez-
cla agitada se calentó a 80° C. y después se dejó en re-
poso durante un cuarto de hora a 80° C. La capa acuosa
del fondo, constituida por 41 partes, se retiró a tra-
15 vés de la llave. Daba reacción básica al papel de pH. Se
añadió una segunda porción de 50 partes de agua; la mez-
cla se agitó y se recalentó a 80° C. y luego se dejó en
reposo un cuarto de hora a 80° C. La capa acuosa del fondo,
constituida por 46 partes, se retiró. Daba reacción debil-
20 mente básica al papel de pH. Se cargó una tercera porción
de 50 partes de agua; la mezcla se agitó nuevamente y se
calentó a 80° C. y luego se dejó en reposo media hora a
80° C. La capa acuosa del fondo, constituida por 52 partes,
se retiró. Daba reacción neutra al papel de pH. La solución
25 -toluénica ligeramente turbia se mantuvo a 90-95° C/2-10 mm.
Hg para eliminar todos los disolventes y dió 195 partes de
un producto limpio, color amarillo, claro.

De manera análoga se prepararon otros dinonilfenoles
oxietilados, determinándose previamente las longitudes de
30 cadena del poliglicol por la cantidad de óxido de etileno



cargada en el sistema. La Tabla siguiente indica algunas de estas preparaciones.

TABLA XI

	<u>Moles OE/moles DNF</u>	<u>Moles % KOH</u>	<u>temperatura a la cual se añadió OE</u>
5	7.97	16.4	140 \pm 5 ^o C.
	8.58	16.4	140 \pm 5 ^o C.
	9.18	16.4	140 \pm 5 ^o C.
	9.60	16.4	140 \pm 5 ^o C.
10	9.0	16.4	150 \pm 2 ^o C.
	9.0	16.4	130 \pm 2 ^o C.
	9.1	13.6	170 \pm 2 ^o C.
	9.1	13.6	150 \pm 2 ^o C.
	9.1	13.6	130 \pm 2 ^o C.
15	9.1	13.6	130 \pm 2 ^o C.
	9.1	10.9	170 \pm 2 ^o C.
	9.1	10.9	150 \pm 2 ^o C.
	9.0	8.18	190 \pm 2 ^o C.
	9.1	8.18	170 \pm 2 ^o C.
20	9.0	5.45	190 \pm 2 ^o C.
	9.0	2.73	190 \pm 2 ^o C.

Todos los materiales preparados a una concentración de catalizador de 16,40 moles por ciento fueron completamente solubles a 2 % y a 1 % en queroseno desodorizado. Los otros acusaron grados variables de insolubilidad, dependiendo de la concentración de catalizador usada durante la preparación. En general, a mayor cantidad de catalizador, correspondió mayor solubilidad.

263053



EJEMPLO 10

5 Usando el mismo procedimiento general descrito en el Ejemplo 9, se oxietiló diamilfenol. Se realizaron dos reacciones que fueron idénticas en todos los aspectos, excepto en la concentración de catalizador. En cada caso se añadieron 4,27 moles de óxido de etileno/mol de 2,4-diterciario-amilfenol. La concentración de catalizador usada en una reacción fué 1,79 moles por ciento, y en la otra reacción, 10,60 moles por ciento.

10 Los productos de ambas reacciones se evaluaron en cuanto a solubilidad en queroseno desodorizado agitando soluciones al 2 % de los productos en el disolvente durante 2 minutos y dejándolas reposar durante 5 minutos. La solución preparada con el catalizador de 1,79 moles por ciento era neblinosa; la preparada con 16,40 moles por ciento de catalizador, era clara. Después de reposo durante la noche, se encontró que se había separado algo de material a partir de la preparación de 1,79 moles por ciento de catalizador que seguía siendo neblinosa. La solución resultante de la 15 preparación de 16,40 moles por ciento de catalizador permaneció clara sin que se produjera ninguna separación. Las 20 soluciones de queroseno desodorizadas formaban emulsiones al mezclarlas con agua.

25 Esta solicitud que corresponde a la presentada en E.U.A., el 15 de Diciembre de 1.959, bajo el número --- 859.812, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

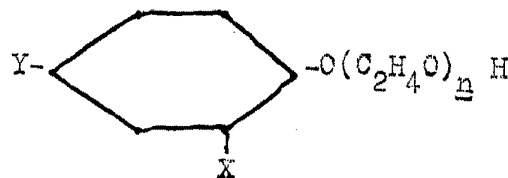


263 053

- N O T A -

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

1ª. - Un método de preparar una composición que tiene la fórmula



15 donde X es un grupo alcoholilo con por lo menos 3 átomos de carbono e Y es un grupo alcoholilo con por lo menos un átomo de carbono, fluctuando de 4 a 37 la suma de los átomos de carbono de X e Y, y n es un número medio que fluctúa de 2 a 25, consistiendo dicho método en las operaciones de tratar un fenol alcoholilado con óxido de etileno, estando presentes las cantidades de cada uno de acuerdo con la fórmula anterior, en presencia de aproximadamente 10 a aproximadamente 30 moles % de un catalizador del grupo consistente en los metales alcalinos y sus hidróxidos, carbonatos y alcoholatos, a temperaturas entre unos 120 y unos 200° C.

20 2ª. - Un método según el punto 1ª. en el cual la cantidad de catalizador fluctúa entre 10 y 30 moles %.

3ª. - Un método según el punto 1ª. en el cual X es un grupo alcoholilo de cadena ramificada.

30 4ª. - Un método según cualquiera de los puntos an-

263 53



teriores, en el cual X es un grupo alcohol voluminoso que tiene un tamaño en la gama de isopropilo a dioctadecilo.

5 52. - Un método según cualquiera de los puntos anteriores, en el cual el dialcohol fenol está en la gama del diamilfenol al denonilfenol.

10 62. - Un método según cualquiera de los puntos anteriores, en el cual el dialcohol fenol es una mezcla de isómeros, en la que X e Y tienen cada uno en promedio 9 átomos de carbono.

72. - Un método de preparar aductos de oxido de etileno y dialcoholfenoles.

15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

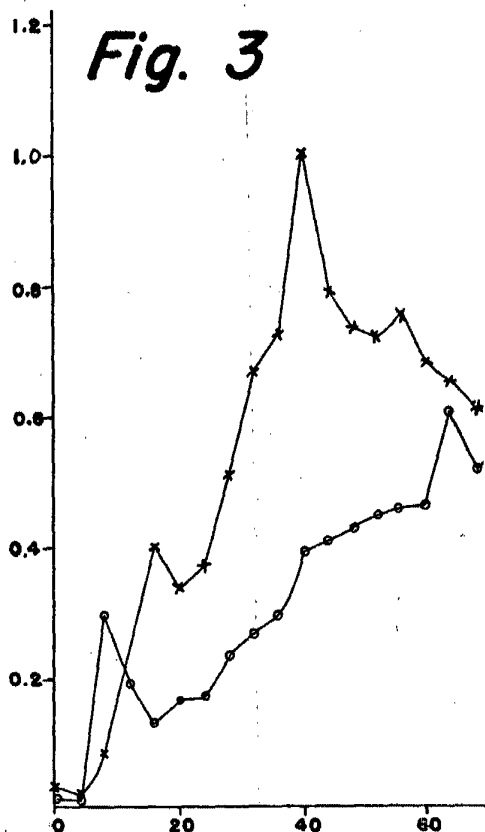
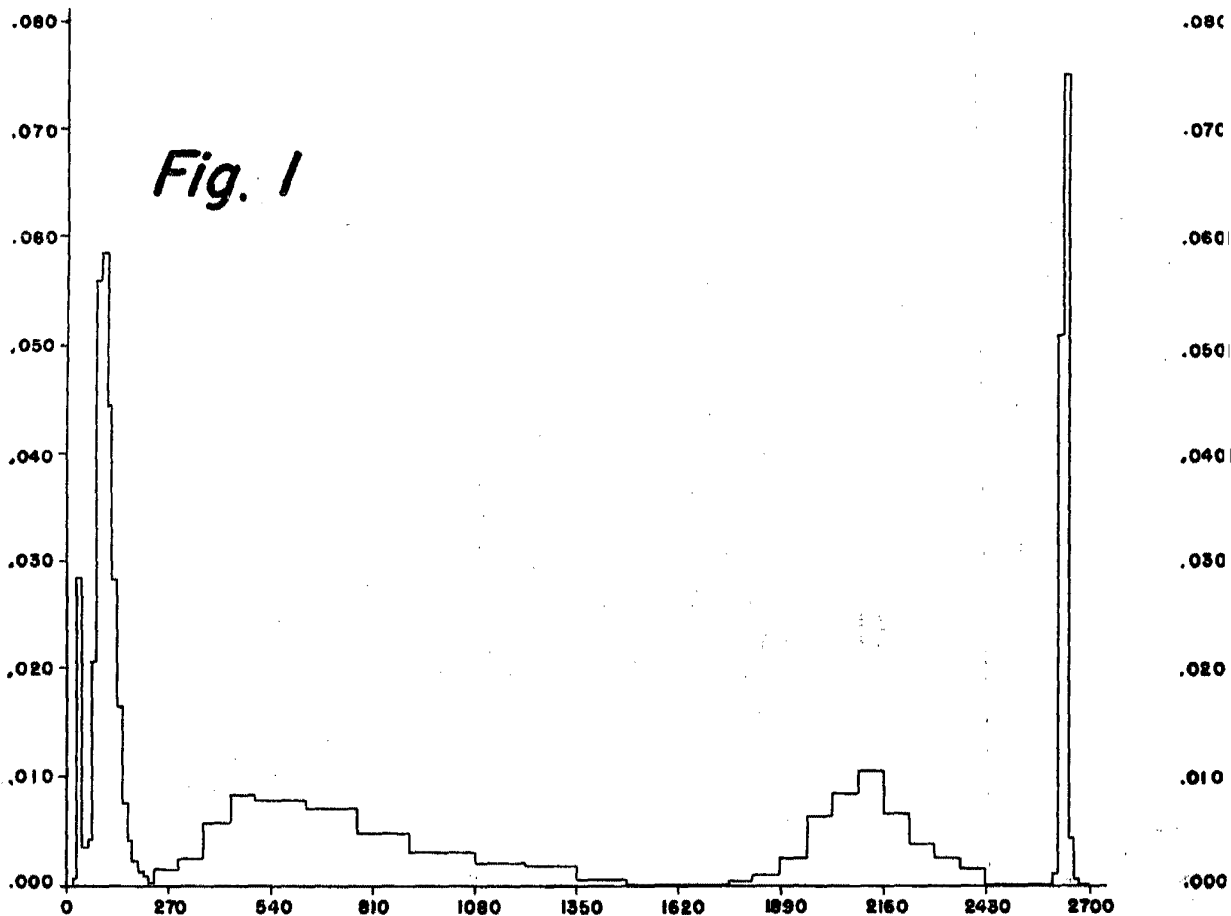
Esta Memoria consta de treinta hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

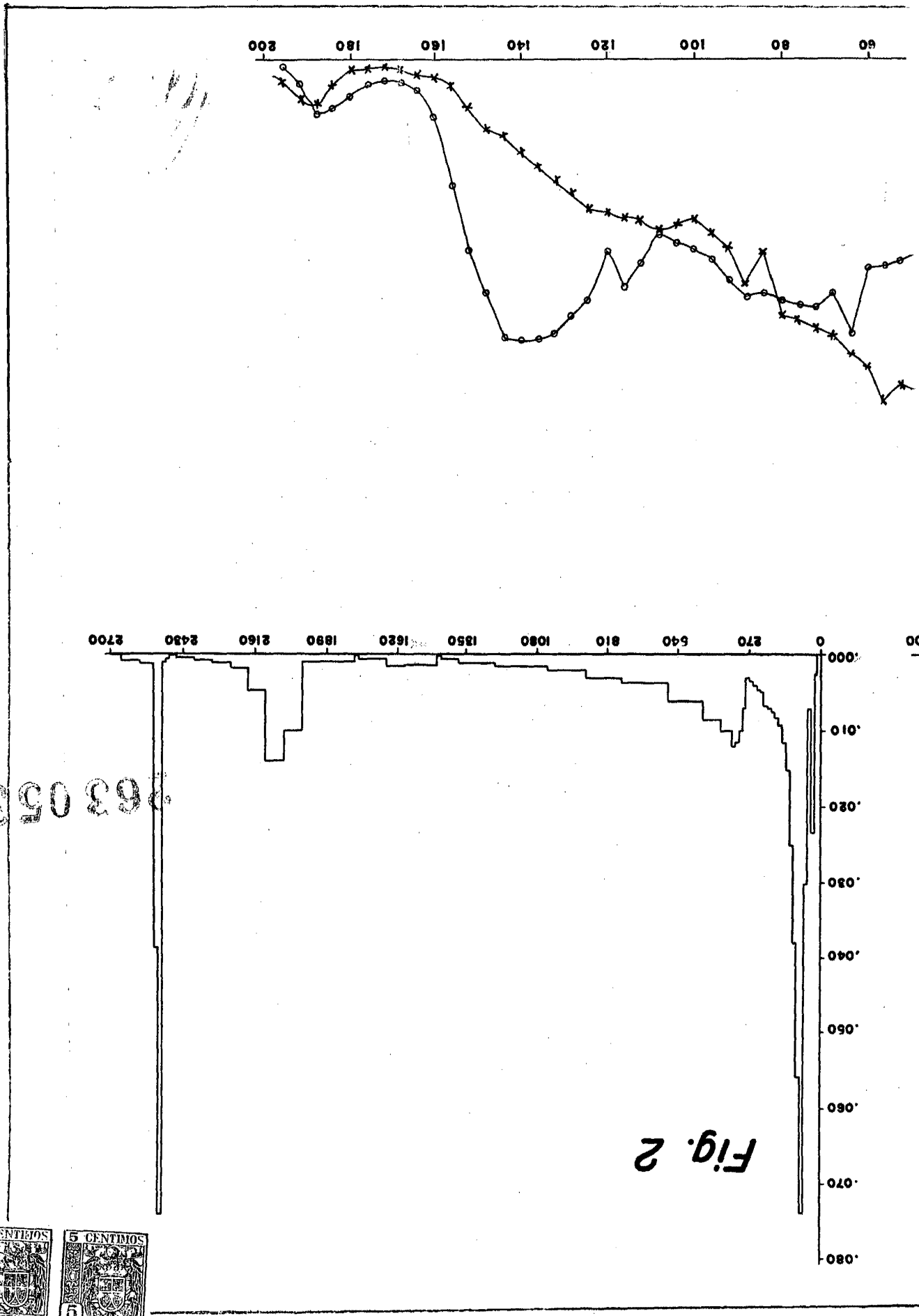
Madrid,

F. A.

20

h





263 053



02020

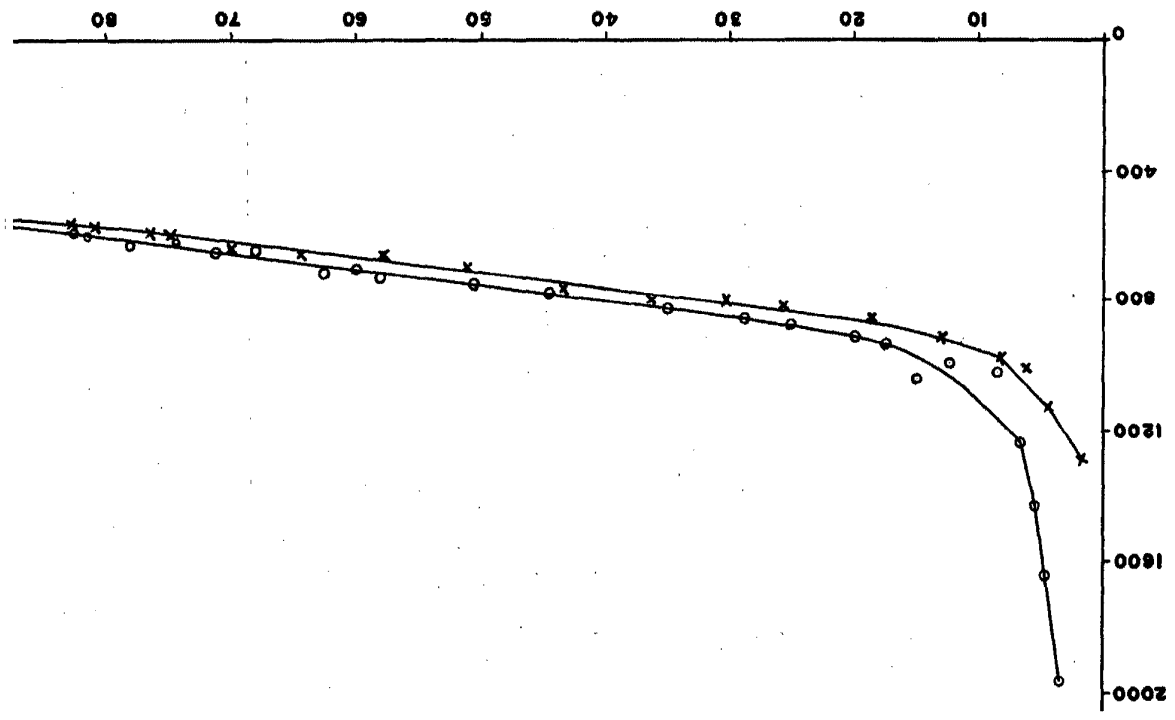
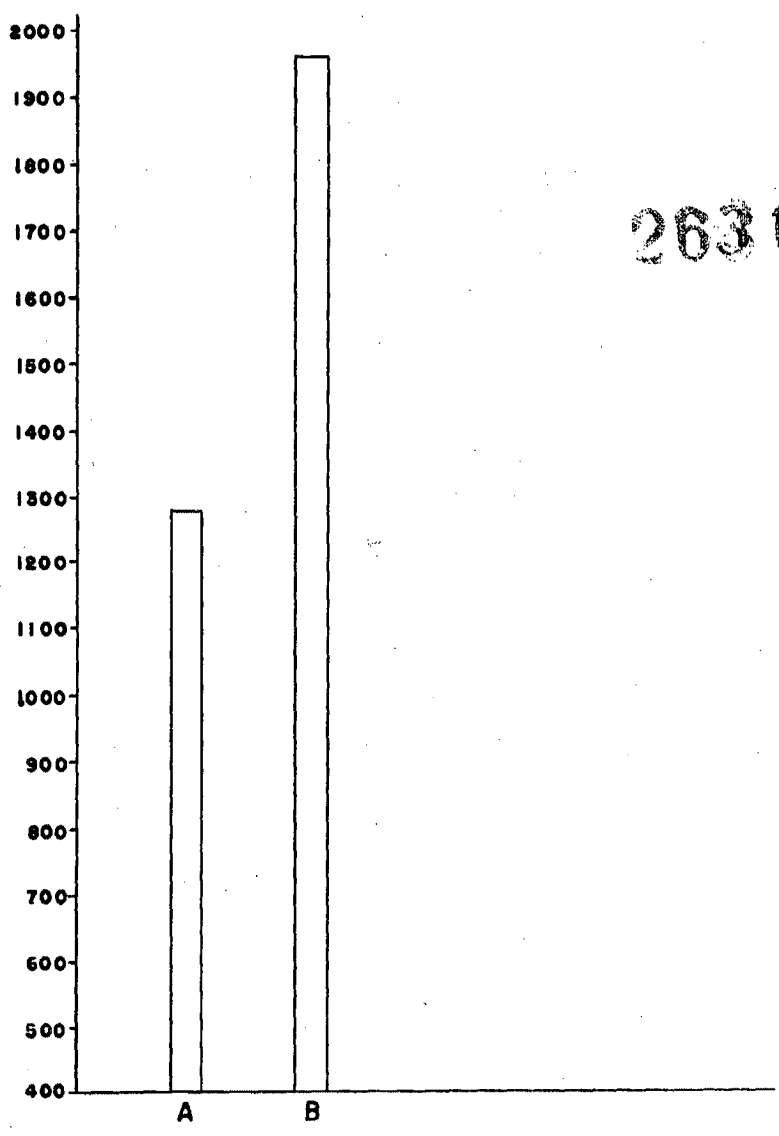


Fig. 4



Fig. 5



263053

