

no/

283065



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

---

---

a favor de

METALSALTS CORPORATION, (Sociedad organizada según las leyes del Estado de Delaware E.U.) - de nacionalidad norteamericana - domiciliada en HAWTHORNE (New Jersey, E. U.)

200 Wagaraw Road,

por:

" Procedimiento para preparar quinoleinatos de metales no alcalinos "

-----:oOo:-----

M e m o r i a   D e s c r i p t i v a

283065



La invención se refiere a la preparación de 8-quinoleinولات metálicos no alcalinos, y particularmente de 8-quinoleinولات metálicos insolubles (8-hidroxiquinoleinatos), y en especial a un procedimiento para la deposición in situ de lo que constituye, en efecto, 8-quinoleinولات metálicos no alcalinos, a partir de una sola solución impregnante o de tratamiento, y a los compuestos antimicrobianos que originan, o que contienen, los 8-quinoleinولات metálicos mencionados.

Más específicamente, la invención se refiere a la obtención de composiciones que contienen ésteres de 8-quinoleinol para unir a metales ni alcalinos con el fin de depositar los 8-quinoleinولات metálicos no alcalinos insolubles en materiales de estructura porosa o fibrosa y así inmunizarlos contra los ataques de hongos y bacterias, y/o, activarlos para reducir la presencia de ozono en sus inmediaciones y así proteger a la vegetación sujeta al deterioro causado por éste; eliminar efectos catalíticos indeseables de los metales sobre materiales varios, tales como aceites lubricantes, composiciones plásticas y otros similares; y para otros propósitos que requieren la transformación de un compuesto metálico soluble no alcalino a una forma que sea insoluble en solventes orgánicos y acuosos, o por lo menos, en gran parte insoluble en solventes orgánicos.

Las sales metálicas de 8-quinoleinol han encontrado uso extenso en muchas industrias, en la prevención o control de la actividad microbiana. Celulosas, tales como son los textiles, la madera, el papel y cordajes, han sido tratados con estos compuestos para prevenir su destrucción cau-



283065

sada por hongos y bacterias. En la agricultura, una gran variedad de las afecciones de que sufren las plantas, incluyendo aquellas que afectan a los frutos y hortalizas, causadas por hongos y bacterias, se han controlado con el uso de varios 8-quinoleinolatos metálicos. El alto grado de actividad antimicrobiana, el grado bajo de toxicidad que tienen para el hombre, la estabilidad al calor, a la luz y a la acción lixiviante del agua, constituyen algunas de las propiedades de estas sales que las hacen sobresalir; a esto se añade el hecho de que son inodoras.

Los 8-quinoleinolatos metálicos no alcalinos, llamados también oxinatos, son cuantitativamente insolubles en el agua y en su mayor parte, para efectos prácticos, completamente insolubles en gran número de solventes orgánicos. Para eliminar dificultades que se encuentran en la aplicación de estas sales, dificultades que surgen a raíz de la insolubilidad que poseen, se han hecho grandes esfuerzos en buscar medios para hacerlas solubles. Desgraciadamente, muchas de las propiedades deseables de las sales se pierden en las llamadas técnicas de "solubilización" empleadas hasta ahora. De hecho, los procedimientos de solubilización conocidos no dan verdaderos 8-quinoleinolatos metálicos no alcalinos, sino más bien compuestos que, además de los radicales del metal y del quinoleinol, contienen otros radicales. Así por ejemplo, de acuerdo con la patente obtenida en los Estados Unidos, n.º. 2.745.832, compuestos cuaternarios de amonio son utilizados para formar sales con 8-hidroxiquinoleina que se combinan luego químicamente, con jabones metálicos no alcalinos derivados de ácidos carboxílicos orgánicos insolubles en el

283065



agua, ocurriendo esto en una solución de solvente orgánico y obteniéndose así un complejo metálico del compuesto cuaternario de amonio 8-hidroxiquinoleína.

5 Otro procedimiento (Patente nº. 2.755.280; EE.UU.)  
disuelve quinoleinatos metálicos en ésteres polar ácidos  
derivados de ácidos di- y tri carboxílicos en los cuales  
los grupos carboxílicos libres poseen suficiente acidez  
para formar sales con los propios metales. Este proceso,  
sin embargo, da como resultado un producto de reacción en-  
10 tre el quinoleinato metálico y el éster polar ácido y no  
una solución física como tal.

Dentro de lo que me es conocido, todos los méto-  
dos revelados hasta hoy para la "solubilización" de quino-  
leinatos metálicos insolubles involucran el uso de agentes  
15 solubilizantes que de por sí son los suficientemente reac-  
tivos como para causar en los quinoleinatos metálicos  
conversiones químicas que los hacen, de hecho, otros pro-  
ductos de mayor solubilidad. Sin embargo, ninguna reacción  
reversible ocurre, especialmente bajo las condiciones de  
20 aplicación, ya que las técnicas de "solubilización" emplean  
temperaturas elevadas y agentes químicos tales, que una  
reversión para reconstituir los quinoleinatos metálicos  
a temperaturas más bajas, no tiene lugar.

Pese a que la actividad fungicida de estos produc-  
tos de reacción permanece, gran número de las características  
25 deseables de los quinoleinatos metálicos verdaderos se  
pierden. Entre éstas últimas se encuentran la resistencia  
a la acción lexivante del agua e insolubilidad, o insolu-  
bilidad substancial, en solventes orgánicos usados para lim-  
piar, de los oxinatos metálicos no alcalinos que sean en  
30

283065



verdad tales; esto último es importante en el caso de tejidos tratados contra el moho con estas sales. Composiciones solubles que no produzcan quinoleinatos metálicos verdaderos carecerán de permanencia o resistencia contra el poder extractivo de solventes y aceites.

El objetivo primordial en conseguir formas solubles de los quinoleinatos metálicos es el de lograr completa penetración de las sustancias a proteger contra ataques microbicos. La importancia de esto se pone en evidencia, por ejemplo, en el caso de tratar contra el moho a cinchas de tejidos grueso tal como es factible encontrar en los arneses de paracaídas. No es satisfactoria la protección parcial o superficial a que se llega haciendo uso de dispersiones de los quinoleinatos metálicos insolubles; al mismo tiempo, el tratamiento dado en dos baños para llegar a alcanzar una precipitación metatética del compuesto insoluble puede fracasar debido a una impregnación incompleta.

Uno de los objetos de la presente invención es, por lo tanto, el de proveer un proceso adecuado para la impregnación de materiales fibrosos, tales como tejidos, hilazas, papel, madera, cordajes, cueros, y otros materiales celulósicos y no celulósicos, de tal manera que, bajo condiciones de aplicación, los quinoleinatos metálicos verdaderos se depositen en su forma insoluble en una sola solución impregnante.

Otro de los objetivos de la presente invención es el de proveer preparaciones antimicrobianas y un proceso de tratamiento tal que la deposición de 8-quinoleinatos metálicos insolubles verdaderos pueda llevarse a cabo pres-



cindiendo de la temperatura, de tal manera que bajo aque-  
llas condiciones de uso en las que no se suministre o no  
se pueda suministrar calor, los quinoleinatos metálicos  
continúan siendo formados y depositados.

5 Un objetivo más de esta invención es el de proveer  
nuevos ésteres de 8-quinoleinol y el de utilizar su capaci-  
dad fijativa de metales así como la de los ésteres de 8-  
quinoleinol, de varias maneras.

10 Otros objetivos y ventajas de la invención se harán  
patentes en la descripción que sigue.

Es bien conocido que el grupo hidroxil fenólico de  
8-hidroxiquinoleino reacciona con iones metálicos para for-  
mar quinoleinatos metálicos correspondiendo en su compo-  
sición a una molécula de 8-quinoleinol por cada valencia  
15 del metal, así,  $C_9H_6ON \cdot Ag$ ,  $(C_9H_6ON)_2Zn$ ,  $(C_9H_6ON)_3Al$ . Prac-  
ticamente todos los metales pueden formar sales de este  
tipo, y muchos de ellos son precipitados cuantitativamen-  
te de otras de sus sales en un medio acuoso por el 8-qui-  
noleinol a distintos pH.

20 Podría haberse esperado que la esterificación del  
hidróxilo fenólico de 8-quinoleinol impediría la formación  
de quinoleinatos metálicos debido, por ejemplo, a la  
reacción con las sales orgánicas ácidas de los metales.  
Se ha encontrado, sin embargo, sorprendentemente, que aún  
25 en ausencia completa del agua, de tal manera que no pueda  
ocurrir la hidrólisis del éster, tal como se explica más  
adelante, los ésteres de 8-quinoleinol reaccionan con sales  
metálicas para formar quinoleinatos metálicos verdaderos  
a través de una amplia gama de temperaturas, desde una  
30 temperatura tan baja como 10°C., hasta alrededor de 200°C.,



o hasta una temperatura cercana a la temperatura de descomposición, mientras que la velocidad de reacción varía de acuerdo con la concentración de los reactivos, la naturaleza de los radicales ácidos, los solventes, y la temperatura.

5

Es evidente que, debido a la reacción prácticamente instantánea entre las sales metálicas y el 8-quinoleinol, no había lugar para tratar de impregnar los tejidos, o materiales similares, con los 8-quinoleinatos metálicos por el método de hacer pasar los tejidos a través de una solución que contuviera las substancias en reacción; el oxinato metálico se formaría inmediatamente, y por lo tanto se depositaría solo superficialmente. Se desprende de esto que para poder precipitar, por ejemplo, 8-hidroxiquinoleinato de cobre dentro del tejido, este último debía pasar a través de un baño que contuviera una sal soluble de cobre, tal como un acetato de cobre. Después de haber sometido el tejido a la acción de rodillos prensadores, éste pasabase por un segundo baño que contuviera una solución acuosa de 8-hidroxiquinoleina además de una pequeña cantidad de ácido acético, u otro ácido alifático o solvente miscible en agua, por ejemplo, un alcohol alifático. Esto producía una precipitación prácticamente inmediata, de 8-hidroxiquinoleinato de cobre en el tejido. El tejido se pasaba, luego, por un secador, en el cual se evaporaban el ácido acético y el agua, y también cualquier otro producto solvente que se usará, tal como el alcohol.

10

15

20

25

Un aspecto de la presente invención está basado en el descubrimiento de que la reacción metatética entre el éster de 8-quinoleinol y la sal metálica que ocurre dentro

30

283065



de un solvente orgánico, es una reacción extraordinaria-  
mente lenta, y que en el caso de la mayoría de las sales me-  
tálicas, la precipitación del oxinato metálico no comienza  
sinó después de varias horas, en algunos casos 18 a 24 ho-  
5 ras o más. Esto da tiempo, después de haberse preparado  
una mezcla de reactivos en un solvente orgánico, para que  
la solución pueda usarse para impregnar los materiales fi-  
brosos o porosos y para agotar la solución impregnante pre-  
parada, sin temor a que la precipitación ocurra en el ba-  
10 ño.

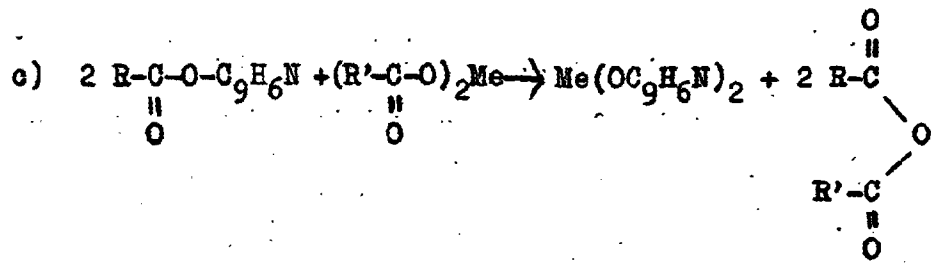
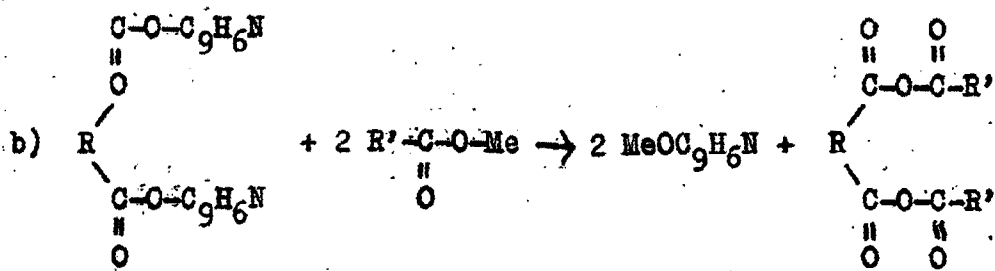
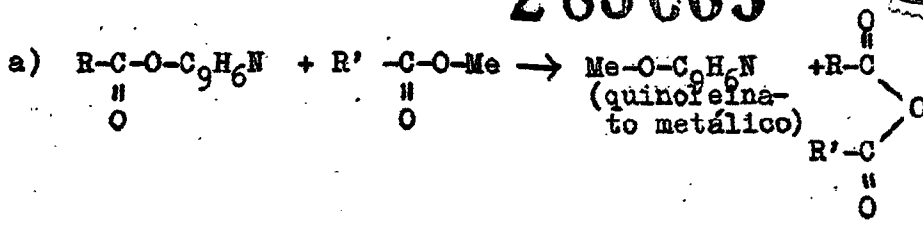
Después de haber hecho pasar el material impregna-  
do por el baño y si así se desea, por la prensa de rodi-  
llos, se puede dejar que se seque a la temperatura del me-  
dio ambiente; después de cierto número de horas, la forma-  
15 ción del oxinato insoluble ocurrirá dentro y a través del  
material impregnado. En la práctica comercial, sin embar-  
go, es preferible calentar el material tratado, para ace-  
lerar la deposición del oxinato y la evaporación de los  
solventes así como la del producto formado en la reacción.

20 La presente invención, de acuerdo con esto, permite  
hacer uso, por primera vez, de un solo baño de tratamiento  
para depositar los oxinatos metálicos insolubles dentro del  
material fibroso y a partir de un solvente orgánico.

25 Esta reacción es nueva, pero se puede admitir que  
da lugar a la formación de anhídridos, aún a la temperatu-  
ra ambiente, juntamente con los quinoleinolatos metálicos,  
de acuerdo con las ecuaciones siguientes:

283065

29 NOV.



En las ecuaciones precedentes,

Me = metal (monovalente o polivalente; es monovalente en a) y b);

C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>N = 8-quinoleilo;

R y R' = un radical de hidrocarburo, o un radical de hidrocarburo sustituido, incluyendo los grupos alquilo de 1 a 22 átomos; cicloalifático, tales como ciclopentil y ciclohexil; aromático, como fenil, hidroxifenil, y otros grupos de fenil sustituidos; aralkilos, como el benzil, fenilpropil; y heterocíclicos, como el furil, etc.

Mientras que la mayoría de las composiciones "solubilizadas" propuestas hasta hoy han sido preparadas por reacción de los varios componentes a temperaturas elevadas, que

29 PM



5 generalmente llegan a la temperatura de descomposición,  
para poder obtener su disolución, la presente invención  
lleva a obtener resultados opuestos; en otras palabras,  
los quinoleinolatos metálicos se forman y precipitan aún  
10 más rápidamente a temperaturas elevadas en vez de entrar  
o de permanecer en solución. La facilidad con que las  
sales metálicas pueden disociar los oxino ésteres, aún  
a bajas temperaturas y en ausencia completa de agua, ha  
sido completamente inesperada. La alta solubilidad de  
15 los ésteres en todo tipo de solventes, en especial en  
aquellos de uso común y de bajo costo, permite una gran  
versatilidad. Por otra parte, la disponibilidad comer-  
cial de sales de metales que se disuelven con facilidad  
en solventes orgánicos, dá más amplitud a los medios y  
a método de preparar quinoleinolatos metálicos.

Una serie de ésteres de 8-quinoleinol fueron pre-  
parados por procedimientos convencionales. Entre los más  
comunes de los métodos empleados están el que comprende  
una reacción de anhídridos ácidos con 8-quinoleinol, una  
20 reacción de cloruros ácidos con 8-quinoleinol a tempera-  
turas bajas en presencia de piridina, o a temperaturas  
altas en ausencia de piridina, y la reacción de cloruros  
ácidos orgánicos con sales metálicas alcalinas de 8-qui-  
noleinol en un medio acuoso. Las técnicas conocidas per-  
25 miten la síntesis de un gran número de ésteres de 8-qui-  
noleinol. El componente ácido del éster puede pertenecer  
a la serie de los ácidos grasos o a la de los parafínicos,  
desde los tipos de cadenas más simples como el fórmico,  
hasta los de cadenas más largas, con ramificaciones y sin  
30 ellas, tales como el acético, propiónico, octoico y undecí-



283065

olico, e incluyendo los ácidos saturados derivados de grasas y aceites vegetales y animales, y a través de la hidrogenación de ácidos no saturados tales como los laurico, mirístico, palmítico, esteárico y aralquídico. Los ácidos no saturados son, asimismo, adecuados, incluyendo aquellos derivados de aceites y grasas vegetales y animales, como los undecilénico, oléico, linoleico y palmitoleico, y también los maleico, fumárico, cinámico y aconítico. Los ácidos policarboxílicos pueden emplearse también, tales como los oxálico, malónico, succínico, glutárico, sebácico, ftálico y sus isómeros. Otros ácidos que pueden utilizarse son los benzoico, fenilacético y fenilpropiónico, los ácidos de la refinación de la madera, productos acídicos del petróleo, tales como el nafténico, hidrogenado o parcialmente hidrogenado; ácidos de sustitución tales como los glicólico, cítrico, tartárico, salicílico y acetilsalicílico. No es necesario emplear ácidos puros; pueden usarse fácilmente ácidos impuros o mezclas de ácidos. En general puede usarse cualquier ácido que pueda formar un éster con el fenol, si el éster es soluble en un solvente orgánico.

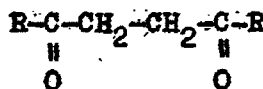
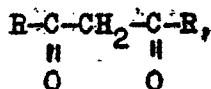
Las sales metálicas a emplear pueden ser aquellas cuyos grupos ácidos son los mismos que forman el éster oxínico; empero, los ácidos a usar para la síntesis de la sal metálica pueden ser diferentes de aquellos que forman los ésteres. Es posible utilizar las sales de ácidos inorgánicos, por ejemplo, el cloruro cúprico, pero se prefieren sales de ácidos orgánicos.

La preparación de los quinolinolatos metálicos puede realizarse haciendo uso de sales metálicas derivadas

283065



de los enoles ácidos de cetonas tales como 1,3 - y 1,4 -  
dicetonas del tipo siguiente,



5 en las cuales R es un alkilo inferior, preferiblemente me-  
til, como, acetilacetato cúprico, acetilacetato de  
zinc y de los beta ceto ésteres tales como los del tipo  
éster acetoacético, ésteres benzoilacéticos, cetoésteres  
cíclicos, por ejemplo, alfa carboalkoxi cicloalcanonas,  
alfa carboetoxi ciclohexanonas, cuyas sales metálicas, ta-  
les como las de magnesio, calcio, cobre, zinc, plomo, va-  
nadio y otros, y sus síntesis han sido adecuadamente des-  
critas en la literatura de orden técnico. En general, las  
sales metálicas de aquellos compuestos orgánicos ácidos  
que tienen mayor solubilidad en solventes que los quino-  
leinolatos metálicos pueden utilizarse para combinarse con  
10 los ésteres de 8-quinoleinol.

El éster de 8-quinoleinol y la sal metálica se  
combinan preferiblemente en solventes que producen solu-  
ciones completas. La relación o proporción de los reac-  
tivos puede ser estequiométrica, esto es, por cada equi-  
valencia de la valencia del metal contenido en la sal  
20 metálica se ha de añadir una molecula-gramo (mol) de és-  
ter de 8-quinoleinol equivalente. En aquellas aplicacio-  
nes donde, por ejemplo, un exceso de sal metálica sea de  
desear, podría usarse, un exceso de cualquiera de los  
reactivos. La titración de los reactivos entre sí puede  
25 hacerse fácilmente para determinar las cantidades estequiomé-

283065



métricas. Los ésteres no necesitan ser puros o libres de ácido, y asimismo las sales metálicas pueden usarse con o sin un exceso de ácido. En ciertas aplicaciones donde un exceso de ácido pueda ser ventajoso, como en el caso del uso de ácido esteárico para impermeabilizar, se ha comprobado que la formación de quinoleinatos metálicos no se inhibe, en caso alguno, por su presencia.

Los reactivos, a saber, la sal metálica y el éster de 8-quinoleinol, pueden ponerse en contacto, sin necesitar la presencia de solventes, y mezclarse físicamente; o en aquellos casos en que el éster está en estado líquido a temperaturas moderadas, los reactivos pueden mezclarse para dar una solución que al enfriarse, se solidifica. Aún en este tipo de composición sólida, tiene lugar la formación de quinoleinatos metálicos; la velocidad de reacción puede entonces variarse fácilmente con la selección del éster y de la sal metálica.

La invención posee una ventaja significativa sobre previos métodos de "solubilización". La solución del 8-quinoleinolato de cobre, "solubilizado" tal cual se obtiene hoy en día comercialmente contiene un máximo de 10% de concentración por peso. Es así que factores de costo como son el transporte, envases, espacio de almacenaje y manipulación ineficiente del solvente, se incurren en contraposición a lo que la presente invención ofrece. Ésteres de 8-quinoleinol con un contenido equivalente de 8-quinoleinol que llega a ser tan alto como 80%, pueden encontrarse fácilmente en el mercado y sales metálicas conteniendo un alto equivalente metálico pueden servir como la fuente del metal. La ventaja se ve de inmediato al apercibirse del

283065



5 hecho de que en el caso del 8-quinoleinolato de cobre, por ejemplo, el contenido de cobre es del 18,2% mientras que en una solución equivalente, apenas si hay un mero 1,8% de concentración de cobre correlacionada con el 10% de concentración de la solución que atañe. Debe notarse aquí que estas soluciones deben diluirse aún más en ciertas aplicaciones, tales como las de impermeabilización, pero el coste de transportar soluciones del 10% de concentración representa una pérdida desde el punto de vista económico en relación con el equivalente que la presente invención hace posible realizar.

15 Otra ventaja que la invención ofrece estriba en la capacidad de poder hacer uso de una mezcla de sales metálicas con un éster dado o una mezcla de ésteres, de tal manera que pueden prepararse quinoleinolatos metálicos en condición de mezcla, simultáneamente. Por ejemplo, se ha dado a conocer el hecho de que 8-quinoleinolatos de manganeso o de cobalto se ha comprobado que son efectivos como anti-ozónicos para la protección de plantas de tabaco cuando se trata con ellos, el paño, usado de pantalla en la industria de tabaco. De un solo baño, conteniendo los metales en las sales así como varios ésteres de 8-quinoleinol, la deposición in situ de ambos quinoleinolatos metálicos se efectúa fácilmente. En la preservación de tejidos y productos de lona, tales como toldos, y tiendas, es posible también, hacer uso de una mezcla de quinoleinolatos metálicos, algunos de ellos dando protección contra el moho y los otros de la mezcla, proteger contra el deterioro causado por los rayos ultravioleta o por otros microorganismos.

20

25

30

283065



El peligro de destrucción por oxidación se evita, ya que los ésteres de 8-quinoleinol pueden prepararse separadamente de las sales metálicas necesarias para producir los quinoleinatos metálicos. Los componentes pueden ponerse en contacto bajo condiciones en extremo moderadas cuando fuere necesario, para producir los quinoleinatos metálicos, sin haber necesidad de una atmósfera inerte.

La presente invención hace factible asimismo, la preparación de quinoleinatos metálicos cuyas síntesis no había sido posible alcanzar hasta ahora. Por ejemplo, el 8-quinoleinato mercurico, de composición  $(C_9H_6ON)_2Hg$ , no ha sido hasta hoy preparado en forma satisfactoria, obteniéndose, en su lugar, otros productos de variada composición, previamente a la presente invención. Un ejemplo, ilustrando la facilidad con que se puede obtener este compuesto con la presente invención se da a continuación;

Aunque la presente invención es aplicable a ésteres de los isómeros de distinta posición del 8-quinoleinol, tales como el 2, 5, 6 y 7 quinoleinoles, así como también a los ésteres de sus bajo alquilo, halo, halo bajo, alquilo, ciano, y amino derivados, tales como 4-metil-8-hidroxi-, 4-metil-2-hidroxi-, 2-metil-4-hidroxi-, 5, 7-dicloro-, dibromo- y diiodo-8-hidroxi-, y 5-etil-7-bromo-8-hidroxi-quinoleinas, 4-ciano- y 7-ciano-8-hidroxi-, y 2-amino-8-hidroxi-quinoleinas, el 8-quinoleinol es la hidroxiquinoleina preferida, y la invención se continuara describiendo específicamente a través del uso de este compuesto.

Por los procesos más abajo descritos, se pueden obtener las sales de quinoleinoles de aluminio, berilio, magnesio, calcio, estroncio, bario, plomo, zinc, mercurio, es-



283065

taño, hierro, níquel, cobalto, manganeso, cromo, cobre, cadmio, plata, talio y otras no alcalinas tanto en su mas alto como en su mas bajo estado de oxidación (valencia).

5 La velocidad de reacción puede ser controlada no solamente a través de la temperatura, sino también a través de otras medidas. Así, una mayor dilución de las soluciones de los reactivos, tendrá, en general, el efecto de incrementar el tiempo durante el cual ocurre la precipitación, y vice versa; asimismo, la adición de un alcohol tal como un alquilol bajo, como etanol, propanol, isopropanol y butanol, tendrá la tendencia de acelerar la velocidad de precipitación, aparentemente debido a la descomposición del oxino ester.

10

15 Por lo tanto, limitando la concentración de los reactivos en el solvente orgánico, el lapso de tiempo durante el cual la solución permanece estable, a saber, durante el cual el oxinato no precipita, puede ser controlado dentro de ciertos límites. Así, al 10% de concentración, gran número de las mezclas de sales metálicas de un ácido carboxílico orgánico y de un éster ácido orgánico de hidroxiquinoleinol, permanecerán estables alrededor de 48 horas.

20

25 Dentro de lo que es conocido, el proceso aquí descrito es el primero en producir gran número de oxinatos metálicos en estado cristalino; por ejemplo, el oxinato de cobre. Estos oxinatos cristalinos pueden emplearse como pigmentos en pinturas o en otras composiciones aplicables al revestimiento de materiales. Algunas de las sales, tales como las sales de zinc, son fluorescentes, y

30 aparentemente, su precipitación de un solvente no acuoso,

283065

29 NOV



ayuda a preservar su fluorescencia.

La sal metálica y el oxino éster reaccionan, en muchos casos, entre sí, aún cuando mezclados en seco, para producir el oxinato metálico insoluble. Por lo tanto, es recomendable para la preparación de mezclas secas estequiométricas, revestir los granos de la sal metálica y, o, los del oxino éster - ambos ya preparados para su uso en solución en un solvente - con una resina o cera en la que los reactivos no sean solubles u otro material que llene esta condición, pero estas substancias deben ser sin embargo solubles en la solución impregnante. Esta resina o cera u otro material puede servir el propósito útil de impermeabilizar la tela u otro producto, o por lo menos impermeabilizarlo parcialmente. Si así se desea, el material, cera o resina usados puede extraerse del tejido o material en tratamiento haciendo uso de un solvente apropiado, después de que la precipitación del oxinato metálico haya tenido lugar.

Los ejemplos siguientes que conciernen a la aplicación de la invención, se presentan a título de ilustración y no como indicación de los límites o limitaciones de ésta.

Ejemplo 1.

11,9 gramos de propionato de 8-quinoleil y 23 gramos de 2-etil hexoato de cobre, (8% de cobre) fueron disueltos a la temperatura del medio ambiente en 65 gramos de alcoholes minerales, obteniéndose una solución clara. En menos de 24 horas a la misma temperatura se obtuvo 8-quinoleinolato de cobre y precipitó en forma de agujas.



Un análisis del precipitado buscando reconocimiento del cobre y de la 8-hidroxiquinoleína confirmó la identificación además de otras propiedades peculiares.

5 Una parte de la solución preparada en fresco, fué calentada hasta temperaturas de 100° a 125°C. En menos de 2 minutos se obtuvo una precipitación cuantitativa de 8-quinoleinolato de cobre.

Ejemplo 2.

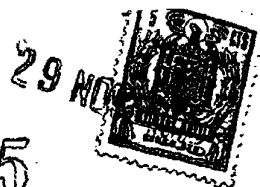
10 Para probar que la precipitación del metaloquinoleinolato no fuera precedida por una simple hidrólisis del éster debida a la presencia de agua en cualquiera de los reactivos, el experimento se repitió, observándose las siguientes precauciones:

15 (a) El propionato de 8-quinoleil fué sometido a una destilación en alto vacío y la fracción principal fué utilizada. Su punto de ebullición era 100°C. mayor que el del agua bajo estas condiciones.

20 (b) El 2-etilhexoato de cobre en solución fué preparado a partir de componentes anhidros (acetato de cobre y ácido-2-etilhexoico) y luego sometido a un proceso de deshidratación consistente en la destilación cíclica azeotrópica con xileno, por un período de 24 horas. El xileno fué destilado después y así eliminado.

25 (c) El solvente, alcoholes minerales, fué secado por medios químicos y purificado aún más a través de una destilación fraccional.

La preparación de la solución, como en el Ejemplo 1, se llevó a cabo haciendo uso de un equipo previamente secado. Otra vez se obtuvo excelente rendimiento de 8-



quinoleinato de cobre después de 2 minutos de calentamiento a temperaturas de 110 a 125°C., y también en menos de 24 horas a la temperatura del ambiente.

Ejemplo 3.

5                    11,3 gramos de propionato de 8-quinoleilo y 23 gramos de 2-etilhexoato de cobre, se disolvieron en 61,2 gramos de xileno a la temperatura del ambiente resultando una solución clara. Se añadieron 3,9 gramos de anhídrido pro-  
10                    piónico para que actuara como aceptador del agua. En menos de 18 horas a la temperatura del ambiente, ocurrió una precipitación abundante de 8-quinoleinato de cobre. Temperaturas elevadas, de 110° a 125°C, causaron la precipitación inmediata.

Ejemplo 4.

15                    11,9 gramos de propionato de 8-quinoleil y 23 gramos de naftenato de cobre (8% de cobre) fueron disueltos a la temperatura del ambiente en 65 gramos de xileno, dando, al mezclarse, una solución clara. En menos de 24 horas el 8-quinoleinato de cobre se dió como precipitado. Calen-  
20                    tando la mezcla entre 110° y 125°C. produjo una rápida precipitación.

Ejemplo 5.

25                    Las mismas cantidades de reactivos usadas en el ejemplo 4 fueron disueltas en 5 gramos de xileno, en vez de los 65 gramos del ejemplo anterior, y a la temperatura del ambiente. En menos de 18 horas, debido a la mayor concentración obtenida, se formó 8-quinoleinato de cobre en relativamente gran cantidad.



Una parte de la solución en estado de preparación reciente se diluyó en alcoholes minerales para dar el equivalente de una solución de 1% de 8-quinoleinato de cobre. Una cristalización copiosa resultó después de 24 horas de dejarse a temperaturas normales.

Ejemplo 6a.

La presencia de un gran exceso de ácido es sorprendentemente ineficaz para aumentar la estabilidad del éster en presencia de la sal metálica, tal como se muestra en lo que sigue:

36 gramos de propionato de 8-quinoleil, 38 gramos de ácido 2-etilhexoico, y 69 gramos de 2-etilhexoato de cobre (8% de cobre) se mezclaron a la temperatura del medio ambiente para dar una solución clara. Este fué sometida a una temperatura de 85° a 105°C.; y resultó una rápida precipitación de 8-quinoleinato de cobre.

Ejemplo 6b.

12 gramos de propionato de 8-quinoleil, 24 gramos de ácido 2-etilhexoico, 23 gramos de 2-etilhexoato de cobre (8% de cobre), y 41 gramos de xileno fueron mezclados a la temperatura del ambiente resultando en una mezcla clara, 8-quinoleinato de cobre. Se depositó gradualmente después de haberse dejado la solución en reposo.

Ejemplo 6c.

12 gramos de propionato de 8-quinoleil, 65 gramos de ácido propiónico, y 23 gramos de 2-etilhexoato de cobre (8% de cobre) a la temperatura ambiente, fueron mezclados

283065



para dar una solución clara. Aún a esta temperatura, 8-quinoleinolato de cobre precipitó gradualmente.

Ejemplo 6d.

5 12 gramos de propionato de 8-quinoleil, 12 gramos de ácido propiónico, 20 gramos de metil hidroabietato y 33 gramos de xileno fueron mezclados a la temperatura ambiente para dar una solución clara. Finalmente, 23 gramos de 2-etilhexoato de cobre (8% de cobre) fueron añadidos. La solución clara resultante depositó gradualmente al dejarse en reposo 8-quinoleinolato de cobre.

Ejemplo 7.

Algunos de los tipos comunmente empleados de compuestos utilizados como plastificantes e impermeabilizantes, como por ejemplo en el acabado de telas, son ésteres. Era de desear el determinar si existiría competencia en la separación del éster catalizado por el metal entre estos ésteres y el oxino éster.

15 11,9 gramos de propionato de 8-quinoleil, fueron disueltos en 65 gramos de glicol di-2-etilhexoato de polietileno a la temperatura ambiente, y 23 gramos de 2-etilhexoato de cobre (8% de cobre) para obtener una solución clara, fueron después añadidos. Pudo observarse precipitación completa del 8-quinoleinolato de cobre en menos de 12 horas.

25 11,9 gramos de propionato de 8-quinoleil, fueron disueltos en 65 gramos de adipato de di-2-etilhexil, seguido por 23 gramos de 2-etilhexoato de cobre (8% de cobre) para dar una solución clara a la temperatura ambiente.



283065

Una copiosa cristalización de 8-quinoleinolato de cobre, se obtuvo en menos de 18 horas después de haberse dejado la solución en reposo a la temperatura ambiente.

5 11,9 gramos de propionato de 8-quinoleil, 55 gramos de adipato de di-2-etilhexil, 10 gramos de metil dihidroabietato, y 23 gramos de 2-etilhexoato de cobre, dieron una mezcla clara en solución a la temperatura ambiente. Una precipitación copiosa fué observada, formándose el 8-quinoleinolato de cobre, en menos de 12 horas.

10 Experimentos adicionales fueron llevados a cabo con una amplia variedad de los ésteres comunmente usados del tipo de los plastificantes. Estos incluyeron ésteres de los ácidos fumárico, maleico, adípico, cítrico, sebácico, ftálico, azeláico, oleico, 2-etilhexoico, esteárico, glicólico, y otros, así como mezclas de ácidos obtenidos de aceites y grasas de origen natural. Los componentes alcohólicos de estos ésteres fluctuaban desde el butil al tridecil, e incluían alcoholes cíclicos y alicíclicos. En ninguno de los casos se vió interferencia, en la disociación catalizada por el metal, con el oxino éster para producir los 8-quinoleinolatos de cobre. Tanto las soluciones diluidas como las concentradas de los oxino ésteres y las sales metálicas dieron los metaloquinoleinolatos bajo condiciones moderadas, como es la temperatura ambiente, o a temperaturas elevadas, en presencia de pequeñas o grandes concentraciones de ésteres del tipo de plastificante como tales o en mezclas del uno con el otro.

Ejemplo 8.

30 Pese a haberse determinado que los ésteres neutros no ejercen influencia sobre la disociación metalocatalizada



de los oxino ésteres y que la presencia, en cantidades variables, de ácidos libres, igualmente no impidió la formación de los metaloquinoleinatos, se llevaron a cabo otros experimentos para estudiar el efecto de los ésteres acidicos.

5

Una solución de 12 gramos de propionato de 8-quinoleil, 65 gramos de etil 2, 2-dimetil-4, 6-ciclohexano-diono carboxilato fueron preparados calentando la solución con suavidad. Seguidamente, 23 gramos de 2-etilhexoato de cobre (8% de cobre) fueron añadidos. En menos de 24 horas, la solución viscosa resultante depositó 8-quinoleinato de cobre.

10

10 gramos de la solución arriba descrita, en estado de preparación reciente, fueron diluidos en 70 gramos de alcoholes minerales y en 20 gramos de xileno, para dar una solución clara. Después de haberse dejado en reposo durante la noche, una copiosa precipitación de 8-quinoleinato de cobre, se hizo evidente.

15

30 gramos de propionato de 8-quinoleil y 60 gramos de octoato de cobre (8% de cobre), fueron disueltos en 150 gramos de decil aceto-acetato a la temperatura ambiente para dar una solución clara. En 24 horas, una copiosa cristalización de 8-quinoleinato de cobre, fué notada.

20

9 gramos de di-(etil acetoacetato de cobre, y 12 gramos de propionato de 8-quinoleil, fueron añadidos a un litro de alcoholes minerales y calentados a 70°C. para dar una solución clara. En menos de 15 minutos el 8-quinoleinato de cobre precipitó.

25

12 gramos de propionato de 8-quinoleil, 65 gramos

30

283065



de n-decil benzoilacetato y 23 gramos de 2-etilhexoato de cobre (8% de cobre) fueron mezclados a la temperatura ambiente para dar una solución clara. En 24 horas, ocurrió una precipitación gradual de 8-quinoleinolato de cobre.

5           12 gramos de 8-quinoleil propionato, 23 gramos de 2-etilhexoato de cobre (8% de cobre) y 10 gramos de etil acetoacetato fueron mezclados a la temperatura ambiente. En 24 horas, una copiosa precipitación fué el resultante.

Ejemplo 9.

10           18,2 gramos de 8-lauroiloxiquinolina y 23 gramos de 2-etilhexoato de cobre (8% de cobre) fueron mezclados a la temperatura ambiente para dar una solución clara. Al calentarse a 90°-100°C., una rápida precipitación de 8-quinoleinolato de cobre ocurrió. 50 ml. de xileno fueron  
15           añadidos y la mezcla se llevó a una temperatura de 100° C.; la disolución no se llevó a cabo y 8-quinoleinolato de cobre puro fué fácilmente aislado.

Ejemplo 10.

20           14 gramos de 8-quinoleil benzoato fueron disueltos en 70 gramos de xileno después de calentarse. Seguidamente, 22 gramos de 2-etilhexoato de cobre (8% de cobre) fueron añadidos. Calentando a 95°C., resultó un abundante precipitado de 8-quinoleinolato de cobre.

Ejemplo 11.

25           38 gramos de 8-quinoleil estearato, 46 gramos de 2-etilhexoato de cobre (8% de cobre) y 116 gramos de alcoholes minerales se mezclaron a la temperatura ambiente pa-

283065

29 NOV 1950



ra dar una solución clara. Media hora después de haberse elevado la temperatura a 95°C., se pudo observar una cristalización de 8-quinoleinolato de cobre.

5 51 gramos de 8-quinoleil estearato, 46 gramos de 2-etilhexoato de cobre (8% de cobre) y 100 gramos de xileno fueron mezclados a la temperatura del ambiente dando una solución clara. Una cantidad abundante de precipitado de 8-quinoleinolato de cobre ocurrió en menos de 15 minutos al calentarse a 95°C. Cuando una preparación fresca de la solución se diluyó con alcoholes minerales hasta 10 obtener una concentración al equivalente de 2% de 8-quinoleinolato de cobre, al calentar esta solución a 95°C., se produjo una rápida precipitación del oxinato de cobre. Aún cuando dejada en reposo al calor normal del ambiente, 15 la deposición de 8-quinoleinolato de cobre ocurrió gradualmente en el curso de 24 horas.

Ejemplo 12.

Una solución de 16 gramos de 8-quinoleil-2-etilhexoato en 40 gramos de ácido 2-etilhexoico fué mezclada con 20 23 gramos de 2-etilhexoato de cobre (8% de cobre) para dar una solución clara. Después de haberse dejado en reposo por varios días a la temperatura ambiente, tomó lugar una precipitación gradual. Diluida por un factor de 10 con alcoholes minerales, mostró el mismo comportamiento.

25 Una solución de 16 g. de 8-quinoleil-2-etilhexoato en 10 g. de ácido etilhexoico fué mezclada con 23 g. de 2-etilhexoato de cobre (8% de cobre) para dar una solución clara a la temperatura ambiente. En reposo a esta temperatura, depositó gradualmente 8-quinoleinolato de cobre.

28



283065

Calentándola a 95°C, produjo una rápida precipitación.

Una solución de 16 g. de 8-quinolil-2-etilhexoa-  
to y 46 g. de 2-etilhexoato de cobre (8% de cobre) en 138  
g. de alcoholes minerales se obtuvo mezclando a la tempe-  
ratura ambiente. Calentándola a 95°C. se produjo preci-  
pitación del oxinato de cobre en un período corto de tiem-  
po, a saber, unos pocos minutos.

En contraste con las soluciones arriba menciona-  
das, que permanecieron claras a la temperatura ambiente  
tiempo suficiente como para dar lugar a que la aplicación  
tomara curso, el experimento siguiente se hizo para ilus-  
trar la diferencia en el comportamiento con 8-hidroxiqui-  
noleína.

8,2 gramos de 8-hidroxiquinoleína fueron disueltos  
en 40 gramos, ácido 2-etilhexoico, calentándose suavemen-  
te para ello. La solución clara resultante se enfrió lue-  
go a la temperatura ambiente. 23 gramos de 2-etilhexoato  
de cobre (8% de cobre) fueron añadidos. Tan pronto se  
realizara esta mezcla, ocurrió la precipitación inmediata  
de 8-quinoleinolato de cobre.

Además de los oxino ésteres ennumerados en los  
ejemplos, se hizo uso también de ftalato, maleato, oleato,  
fuorato, citrato, naftenato, sebacato, butirato, ésteres  
ácidos grasos mixtos con ácidos palmítico y esteáricos,  
ácidos linoleico y linolénico, ácidos obtenidos de la re-  
finación de la pulpa de madera, malonato, fenilacetato,  
cinnamato, para-nitrobenzoato, y otros ácidos carboxílicos  
orgánicos. En ninguno de los casos dejó de haber disocia-  
ción en presencia de las sales solubles de cobre para que  
se obtuviera el oxinato de cobre. Entre las sales metá-

283065

29 NOV



licas utilizadas se encontraban el propionato, naftenato, oleato, resinato (sales de ácidos resínicos), 2-etilhexoato, estearato, etil acetoacetato, etil benzoilacetato, laureato, linoleato, succinato, ftalato y decanoato.

5 Un resultado interesante e inesperado se obtuvo al fundir dos componentes, el oxino éster y la sal de cobre.

10 25,4 gramos de 8-quinoleil estearato y 11,7 gramos de 2-etilhexoato de cobre (15,5% de cobre) se mezclaron en la forma siguiente: el éster fué fundido por calor. El 2-etilhexoato de cobre fué seguidamente introducido agitando los componentes rápidamente por un espacio de tiempo de 2 a 3 minutos y a una temperatura de 40° a 45°C. Se vertió la masa fundida clara sobre la superficie fría de un vidrio plano donde se solidificó. El producto, fácilmente pulverizable, dió una solución clara al disolverse en alcoholes minerales y también en benceno. Calentando la solución en cualquiera de los dos solventes a 80°C., se pudo observar una rápida precipitación de 8-quinoleinato de cobre. El sólido, que diera inicialmente soluciones perfectamente claras, se convirtió gradualmente, en el estado de sólido; en 8-quinoleinolato de cobre, aún cuando fuera dejado bajo condiciones de sequedad a la temperatura ambiente. Un cambio de color ocurrió, hasta llegar al color típico del oxinato de cobre, asimismo perdió la propiedad de solubilidad en solventes orgánicos y un análisis confirmó esta conversión. Esto prueba la capacidad que existe entre los oxino ésteres y las sales metálicas para actuar entre sí excluyendo la necesidad de un medio solvente. Evidentemente, al desprenderse el oxino

15

20

25

30

29 NOV



283065

de su éster se provee el medio reactivo así como la disociación del cobre de su sal.

Ejemplo 13.

5 12,5 gramos de 8-quinoleil-2-etil hexoato y 12,5  
gramos de naftenato de zinc (8% de zinc) fueron disueltos  
en 25 gramos de alcoholes minerales a la temperatura am-  
biente, dando una solución clara de color de ámbar claro.  
En menos de 18 horas de haberse dejado en reposo a la tem-  
peratura del ambiente, ocurrió un precipitado abundantísi-  
10 mo de oxinato de zinc. Al calentarse, el precipitado no  
se disolvió.

Una muestra de la solución anterior, en estado de  
reciente preparación, fué calentada a 110°C. En menos de  
2 minutos, cambió de color rápidamente, precipitándose el  
15 oxinato de zinc en abundancia.

Ejemplo 14.

14 gramos de 8-quinoleil estearato fueron disueltos  
en 24 gramos de alcoholes minerales calentándose suavemen-  
te. Seguidamente, la solución fué enfriada a la temperatu-  
ra ambiente y 12,5 gramos de naftenato de zinc (8% de zinc)  
20 fueron añadidos. Al calentarse a 110°C., ocurrió una pre-  
cipitación completa del oxinato de zinc en menos de 1 mi-  
nuto. Al continuar calentando el preparado, aún a tempe-  
raturas más elevadas, no hubo disolución del precipitado.

25

Ejemplo 15.

7,2 gramos de 8-quinoleil benzoato fueron disueltos  
en 80 gramos de xileno a la temperatura ambiente. En seguida,

29 NOV.



283065

12,5 gramos de naftenato de zinc (8% de zinc) fueron añadidos, dando una solución clara. Esta fué calentada a 110°C., y en 5 minutos, apareció un color amarillo intenso, típico del oxinato de zinc. Este cambio fué seguido rápidamente por una precipitación abundante de oxinato de zinc.

El uso de otras sales solubles de zinc, tales como el oleato, 2-etilhexoato, estearato, propionato, y palmítato, dió resultados similares. Otros solventes fueron empleados, tales como los de éter (dietil éter, di-isopropil éter, fenil metil éter), cetonas (acetona, metil isobutil cetona, metil n-propil cetona, ciclohexanona), hidrocarburos aromáticos (benzeno, tolueno, xileno), hidrocarburos alifáticos (del fraccionamiento de petroleos), y otros solventes orgánicos inertes (tricloretileno, tetracloretileno, tetracloreto, cloroformo, tetracloruro de carbono, clorobenzeno), sin interferir con la formación de 8-quinoleinolato de zinc. Una gran variedad de ésteres de 8-hidroxiquinoleína fueron también disasociados catalíticamente de las sales de zinc para producir el quinoleinato de zinc. Un exceso de uno u otro de los reactivos fué usado, no habiendo necesidad de emplear las cantidades estequiométricas. En muchas de las aplicaciones, tal como la de protección contra el moho de cordajes o productos de lona, es recomendable mantener un exceso de la sal de zinc presente, por ejemplo, un exceso de naftenato de zinc sobre el quinoleinato de zinc.

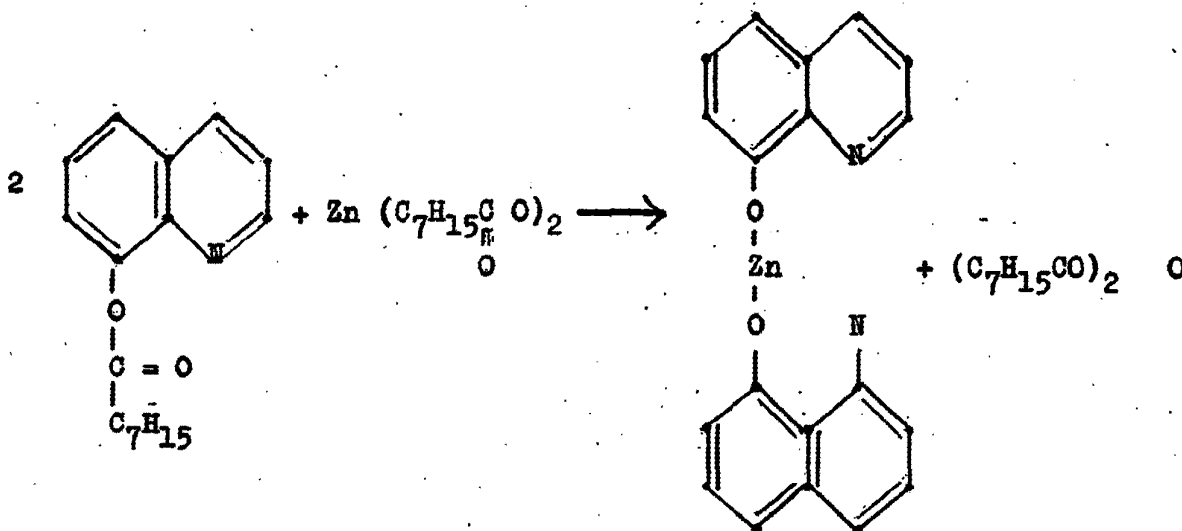
Al aplicar el presente procedimiento, para incorporar metaloquinoleinatos a las pinturas que sequean en el sentido de oxidación, se hace necesario limitar la can-



23 ME  
233065

5 tidad de sal metálica necesaria como agente secador en la estructura de la pintura; permanezca la misma para poder ejercer su influencia catalítica en el proceso de oxidación en contacto con el aire, en vez de combinarse completamente con el oxino éster. Este resultado puede conseguirse fácilmente, siendo su cálculo muy sencillo; la estequiometría de las reacciones se dá a continuación:

Para propósitos de ilustración, la siguiente reacción se presenta a título de ejemplo



10 Como se ve, 542 partes por peso (2 mols) de 8-quinoleil 2-etilhexoato reaccionan con 349,6 partes por peso (1 mol) de 2-etilhexoato de zinc, para dar 351,6 partes por peso (1 mol) de quinoleinolato de zinc. De esta manera la

15 cantidad de sal metálica deseada como secante puede calcularse fácilmente por encima de la necesaria para la reacción con el oxino éster.

Ejemplo 16.

68,5 gramos de 8-quinoleil propionato fueron disuel-



3065

5       tos en 515 gramos de alcoholes minerales calentándose suavemente. En seguida se añadieron 167 gramos de naftenato de cobalto (6% cobalto). En menos de 1 minuto, a 115°C., la solución dió lugar a que se formase un precipitado muy abundante de quinoleinolato de cobalto. A la temperatura del ambiente, una preparación fresca de la solución dió un precipitado de quinoleinolato de cobalto dentro de la media hora.

Ejemplo 17.

10       137 gramos de 8-quinoleil 2-etilhexoato fueron disueltos en 200 gramos de alcoholes minerales a la temperatura ambiente. Después de haberse añadido 167 gramos de naftenato de cobalto (6% cobalto) y haberse calentado a 100°C., se formó quinoleinolato de cobalto en menos de 2  
15       minutos en forma de un abundante precipitado insoluble.

Ejemplo 18.

20       Para que la reacción entre el oxino éster y la sal metálica pueda tener lugar, no es necesario que el metaloquinoleinolato resultante sea insoluble y que precipite de la solución. Un resultado experimental muy curioso fué obtenido haciendo uso de 2-etilhexoato de aluminio, que ilustra lo antedicho.

25       20 gramos de 2-etil hexoato de aluminio fueron añadidos a 500 ml. de alcoholes minerales a la temperatura ambiente. A continuación, se añadieron 55 gramos de 8-quinoleil 2-etilhexoato. Al calentarse a 110°C., una gel rígida se formó en los dos primeros minutos. Seguidamente ocurrió la formación del quinoleinolato de aluminio, tipificado

283065



por el cambio de color y la transformación de la gel, dando un líquido no viscoso. Ningún producto precipitó pese a que fuese evidente cierta turbiedad. Esta reacción se completó en 5 minutos. La mezcla no mostró cambio alguno al seguirse calentando a 110°C. por el espacio de 1 hora. Contrastando con esto, 20 gramos de 2-etilhexoato de aluminio en 500 gramos de alcoholes minerales, sin éster alguno, al ser calentados a 110°C., dieron una gel rígida en dos minutos, pero, la gel no se vio afectada en lo más mínimo al seguir calentándose por una hora a 110°C.

Se ha obtenido evidencia adicional substanciando el hecho de que la disolución de la estructura de la gel, formada inicialmente, se debe a la captura del aluminio por el oxino que el éster suministra. 20 gramos de octoato de aluminio, 36 gramos de ácido 2-etilhexoico, y 500 ml. de alcoholes minerales, se llevaron a una temperatura de 110°C. Otra vez, dentro de los 2 minutos, una gel rígida se formó y persistió por una hora adicional al calentarse a 110°C., indicando que el ácido 2-etilhexoico no tenía influencia sobre la gel.

Este interesante fenómeno nos dá otra útil aplicación de los oxino ésteres para su reacción con los metales. En procesos industriales, se encuentran a menudo geles de caracter molesto que interfieren con operaciones tales como las de sedimentación, filtrado, o clarificación. Este problema aparece especialmente en las operaciones con aceites. Se ha demostrado repetidamente que los iones metálicos en conjunción con los aniones de peso molecular relativamente alto, son los responsables. La adición de un oxino esterificado causa prontamente la captura de los iones metálicos



283065

y la desintegración de la gel.

Se ha dado a conocer que la presencia de metales acelera la oxidación al contacto con el aire de muchas clases de materiales orgánicos, tales como son por ejemplo, los aceites lubricantes. La adición de oxino ésteres para formar los metaloquinoleinatos correspondientes, separa el metal, permitiendo así una acción lubricante libre de metales.

Ejemplo 19.

10 10,6 gramos de estearato de magnesio fueron disueltos en 100 ml. de xileno calentándose suavemente. Añadiéronse 8,4 gramos de 8-quinoleil propionato, que se disolvió rápidamente. La solución resultante depositó lentamente oxinato de magnesio a la temperatura ambiente, y muy rápidamente a 110°C., habiendo aparecido previamente a la precipitación, un color amarillo limón intenso. Al seguir calentándose, el precipitado se mantuvo sin disolverse.

Ejemplo 20.

20 Siguiendo un procedimiento similar haciendo uso de talatos, ricinoleatos, naftenatos, octoatos, oleatos y otras sales de metales tales como cerio, zirconio, hierro férrico, plomo, calcio, bario, mercurio mercurico, manganeso, cadmio, níquel, plata, bismuto y estaño, los metaloquinoleinatos correspondientes se formaron con facilidad. En algunos casos la precipitación ocurrió rápidamente al elevarse la temperatura. En otros casos en los que el metaloquinoleinato era soluble en los solventes utilizados, un marcado cambio de color pudo notarse.

283065



Una solución fué preparada a la temperatura ambiente con 10 gramos de 2-etilhexoato mercurico (37% Hg), 10 gramos de 8-quinoleil 2-etilhexoato y 60 gramos de espíritus minerales. Se pudo notar una solución clara de color amarillo claro. Al calentarse, a 125°C., en menos de 2 minutos, se pudo observar un color rojo subido que se siguió con la precipitación del oxinato mercurico. La solución, que se dejó reposar a la temperatura ambiente, precipito una cantidad adicional del mismo producto en un espacio de 72 horas.

La substitución del octoato por naftenato mercurico (25% Hg), dió los mismos resultados.

En la aplicación de este proceso para proteger contra el moho a tejidos de algodón, se siguió el procedimiento siguiente: Se preparó una solución haciendo uso de 8-quinoleil 2-etilhexoato y de octoato de cobre en alcoholes minerales para dar un equivalente de 2% de 8-quinoleinolato de cobre. Al alcanzar un porcentaje de absorción de 50% sobre el peso de la solución, haciendo uso de equipo convencional, el tejido se encontró que tenía, después de secarse, un 1% del 8-quinoleinolato de cobre. Este no pudo extraerse con solventes orgánicos o con el agua, y después de haberse depositado bajo tierra, previamente inoculada con hongos destructores de la celulosa, no se pudo observar, al término de 12 semanas, pérdida alguna de su resistencia a la tracción o evidencia de ataque de hongos. El equipo existente puede usarse sin modificación para llevar a cabo esta impregnación, lo cual constituye una de las ventajas del procedimiento.

Ejemplo 21.

50 gramos de 8-quinoleil benzoato, 100 gramos de



naftenato de calcio (4% calcio) y 750 gramos de alcoholes minerales fueron calentados hasta dar una solución clara. La precipitación del oxinato de calcio ocurrió a los 2 minutos a una temperatura de 100°C.

5

Ejemplo 22.

16,7 gramos de naftenato de zirconio (6% Zr), 8,9 gramos de 8-quinoleil propionato y 47 gramos de alcoholes minerales se disolvieron al calentarse suavemente para dar una solución amarillo verdosa clara. En menos de 1 minuto a 135°C., ocurrió un cambio rápido de color, denotando la formación de oxinato de zirconio.

10

Ejemplo 23.

16,7 gramos de naftenato ferrico (6% Fe), 13,4 gramos de 8-quinoleil benzoato y 100 gramos de xileno dieron una solución clara al calentarse suavemente. Dentro de los 2 minutos de haberse calentado la solución a 135°C., un cambio brusco de color pudo observarse, de un color pardo rojizo al color negro verdoso fuerte característico del oxinato ferrico.

15

Ejemplo 24.

16,7 gramos de naftenato cérico (6% cerio), 5,8 gramos de 8-quinoleil propionato y 29 gramos de alcoholes minerales fueron mezclados a la temperatura ambiente para dar una solución clara. Al calentarse a 105°C., se dió una abundante precipitación de oxinato cérico.

20

25

Ejemplo 25.

25,8 gramos del talato de cobre comercial (7% Cu),

283065

29 NOV



16 gramos de 8-quinoleil 2-etilhexoato, y 58 gramos de alcoholes minerales fueron mezclados a la temperatura ambiente para dar una solución clara de color verde intenso. En menos de 2 minutos de haberse calentado a 125°C., la solución originalmente clara se convirtió en una pasta espesa debido a la precipitación del 8-quinoleinolato de cobre.

Ejemplo 26.

10 10 gramos de octoato de plomo (24% Pb), 7,0 gramos de 8-quinoleil octoato, y 80 gramos de alcoholes minerales fueron mezclados a la temperatura ambiente para dar una solución clara. Una parte fué calentada hasta la ebullición por unos pocos minutos. Un cambio nítido de color denotó la liberación del oxino del compuesto esterificado y la consecuente formación del oxinato de plomo. El resto de la solución original mostró la misma transformación a la temperatura ambiente en 24 a 48 horas.

20 El uso de otros solventes, tales como el benceno o el xileno, dió resultados idénticos. Naftenato de plomo (comercial), usado en la misma forma, también reaccionó igualmente con el oxino esterificado.

Ejemplo 27.

25 32 ml. de naftenato de manganeso (comercial), conteniendo 6% de manganeso, 35 ml. de 8-quinoleil 2-etilhexoato y 200 ml. de alcoholes minerales fueron mezclados a la temperatura ambiente para dar una solución clara. Calentándola a 125°C. entre 2 y 5 minutos, se vió otra vez un cambio marcado de color, debido también a la liberación del oxino del éster y a la formación del oxinato.



Ejemplo 28. 283065

5 Los oxino ésteres pueden utilizarse para la protección de una variedad de cubiertas para alambres, en particular para los cables subterráneos, contra los ataques de bacterias y hongos. Así en una composición conocida, usada en el revestimiento de cables, compuesta de aceite de linaza, óxido de zinc, y caucho Neopreno, tratada termalmente a una temperatura de alrededor de 143°C., se le puede añadir una pequeña proporción, digamos 1/20% o hasta 1/4% (basándose en el peso del aceite de linaza) del oxino éster, tal como el estearato, oleato o 2-etil hexoato (octoato), de manera que el oxino éster retendrá el metal del compuesto metálico empleado como catalizador y así formará el oxinato metálico de propiedades antifungosas y antibacterias.

10

15

La presencia de aminas no interfiere la precipitación del oxinato de metal. Por tanto, las dietilaminas, etanolamina, di-2-etilhexilamina y anilina no impiden la reacción entre el compuesto de cobre y el oxino éster, como se expone en el siguiente:

20

Ejemplo 29.

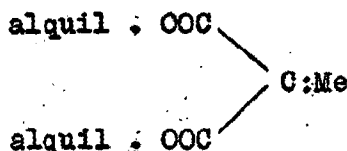
46 gramos de octoato de cobre (con un contenido de 8% de cobre), 33 gramos de 8-quinolil 2-etilhexoato, 23 gramos de ácido 2-etil hexoico, 60 gramos de dietil amina y 30 gramos de alcoholes minerales se mezclaron a la temperatura ambiente obteniendo una solución clara. Calentando la solución durante 15-30 minutos a 95-100°C., precipitó 8-quinolinolato de cobre. Una parte de la solución sin calentar, mantenida a la temperatura ambiente,

25



deposito 8-quinolinolato de cobre en 24 horas.

5 En el anterior ejemplo pueden emplearse alcoho-  
 latos y fenatos de metales para producir los 8-hidroxi-  
 nolenatos de los correspondientes metales. Son ejemplos  
 de estos compuestos de partida el etilato de cobre y los  
 fenatos de cobre y de calcio. Las sales cuproamonicas, y  
 también los compuestos cuproamonicos en solventes no acu-  
 10 sos, precipitan el oxinato de cobre al reaccionar con el  
 axino éster. Pueden también usarse los compuestos metáli-  
 cos orgánicos que no son estrictamente sales pero que son  
 solubles en los disolventes en los que es también soluble  
 el axino éster, como los ésteres di-(bajo alquil) malona-  
 tos de calcio y de magnesio, cuya fórmula puede represen-  
 tarse como sigue:



15 en la cual se entiende por "alquil" uno de los bajos al-  
 quilos, tales como el metil, etil, propil, butil, etc.,  
 mientras que Me representa el metal, preferiblemente cal-  
 cio y magnesio. Varios enolatos metálicos pueden ser usa-  
 dos, tales como el cobre acetil acetona, y también sales,  
 20 prefiriéndose las sales de cobre de beta-ceto-ésteres, ta-  
 les como el metil 3-ceto butirato y etil 3-ceto hexoato y  
 octoato, y otros ceto-ésteres bajo alquilos.

25 Se debe tener en cuenta que en lugar de los éste-  
 res de oxino específicamente nombrados en los ejemplos an-  
 teriores, pueden emplearse otros ésteres, y también los és-



283065

5 teres correspondientes y ésteres de derivados del oxino, tales como el grupo de ésteres ácidos, a saber, el propiónico, y los ésteres de los ácidos 2-etilhexoico y undecilénico de 5, 7-dicloro-8-hidroxiquinoleína. Los ésteres de hidroxiquinoleína son generalmente los de los ácidos 2-etilhexoico, nafténico y de los obtenibles de grasas y aceites animales y vegetales, particularmente los ácidos oleico y esteárico.

10 El benceno, el xileno y el tolueno tienen una ligera acción solvente sobre algunos de los 8-quinoleinولات metálicos, mientras que son los alcoholes minerales y otros hidrocarburos alifáticos saturados los que menos acción solvente tienen. El aluminio forma un oxinato que es bastante soluble en los solventes orgánicos, pero el 15 oxinato de este metal, tal como el de los otros metales no alcalinos, es practicamente insoluble en agua.

20 De acuerdo con el método de Rose usado para analizar el 8-quinoleinolato de cobre, que constituye un método de análisis empleado para los tejidos protegidos contra el moho con este fungicida, el tejido que ha sido tratado para depositar esta sal en él, se calienta con ácido sulfúrico al 10% hasta 95°C. y el líquido, hecho esto, se decanta. Este tratamiento se repite dos veces más, y los tres extractos se combinan luego, se neutralizan y se averigua el contenido de 8-quinoleinolato de cobre existente en los 25 extractos ya combinados. Este procedimiento extrae toda la sal del tejido tratado por el método ya establecido del doble baño en el cual el tejido se pasa primero por una solución conteniendo una sal soluble de cobre y después 30 por una solución de 8-hidroxiquinoleína, y/o, por el método

29



283065

de un solo baño en el cual se hace uso del 8-quinoleinato de cobre "solubilizado". Este es también el método de análisis empleado en tejidos que hayan sido tratados con una dispersión de 8-quinoleinato de cobre.

5           En todos estos métodos de tratamiento, las extracciones eliminan un 100% del compuesto cúprico en el tejido, pero cuando el mismo sistema de análisis se aplica a tejidos tratados con el objeto de depositar 8-quinoleinato de cobre en ellos de acuerdo con la presente invención, solamente un 40% de la sal de cobre puede extraerse en el caso donde un 1% de la sal ha sido depositada. Para poder extraer substancialmente toda la sal de cobre del tejido, es necesario calentarlo con ácido sulfúrico al 10% por un período de tiempo mucho más largo, cuando el tejido ha sido tratado de acuerdo con la invención.

10

15

Debe entenderse por lo precedente, que aunque el presente procedimiento de tratamiento se emplea para materiales de naturaleza porosa o fibrosa, tales como los nombrados anteriormente; es también aplicable al tratamiento de materiales más o menos no porosos dándoles una capa superficial de compuesto antifungoso.

20

Cuando una pintura u otro compuesto de recubrimiento contiene una sal metálica disuelta en un medio usado como vehículo, la composición puede hacerse a prueba de moho, ya sea por la adición por el fabricante de un oxino éster, o bien, el comprador de la pintura puede recibir el éster con instrucciones de añadirlo a la pintura u otra composición de recubrimiento poco antes de usarla. En aquellos casos en que la composición de recubrimiento no contenga una sal metálica no alcalina en solución, ésta puede ser añadida a

25

30

283665



la composición, así como el oxino éster, por el fabricante o por el comprador antes de hacer uso de ella. La cantidad de oxino éster a añadir no necesita ser más de un 1% del peso de la pintura, con o sin la sal metálica a añadir; una cantidad que fluctue entre 1/50% y 1/5% del peso de la composición de revestimiento, es en general suficiente.

Para la protección de aceites lubricantes, se prefiere el empleo de oxino ésteres de ácidos saturados, tales como el 2-etilhexoico, el mirístico, palmítico, estearico y otros ácidos grasos de peso molecular alto, que no sean susceptibles de oxidación. La cantidad de éster a usar, deberá ser la necesaria para retener los compuestos metálicos que normalmente están presentes en los aceites lubricantes, y en general no pasará de un 1/50% a 1/5% del peso del aceite.

Los anhídridos producidos en las reacciones arriba citadas constituyen, en general, un agente beneficioso en el proceso, puesto que tienen la capacidad de reaccionar con las fibras celulósicas, para dar, por ejemplo, ésteres de celulosa que son característicamente más impermeables que el tejido u otro material original celulósico. El procedimiento, por lo tanto, reduce, o aún elimina, la necesidad de tratar los tejidos, como es el caso de los materiales para tiendas, paracaídas, y otros similares, con el objeto de impermeabilizarlos.

El procedimiento de la presente patente tiene, además de las ventajas arriba mencionadas, la ventaja adicional de que el oxino éster es generalmente soluble en todos aquellos solventes en los que la sal metálica es soluble, mientras que el proceso técnico previo hace uso de mezclas pre-

283065



solubilizadas cuya solubilidad es limitada, por ejemplo, son solubles, en general, solamente en xileno o alcoholes minerales. De acuerdo con lo antedicho, el presente procedimiento puede llevarse a cabo, aún sin hacer uso de solvente alguno.

5

-----: N O T A :-----

Se reivindica como objeto de esta patente:

1.- Procedimiento para preparar quinoleinatos de metales no alcalinos, caracterizado por el hecho de que un éster de hidroxiquinoleína se pone en contacto con un compuesto metálico no alcalino con el cual reacciona.

10

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual la hidroxiquinoleína es 8-quinoleinol, y la reacción tiene lugar en un solvente orgánico.

15

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, en el cual el compuesto metálico es una sal de un ácido carboxílico orgánico.

20

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, en el cual al mezclar el éster de quinoleinol con el compuesto metálico, precipita el quinoleinolato metálico insoluble.

25

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, en el cual la solución del éster y del compuesto metálico, preferiblemente una sal metálica no alcalina de un ácido carboxílico orgánico, se calienta para acelerar la precipitación del quinoleinolato metálico.

6.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores para formar quinoleinatos de metales no alcalinos.

2 83 065

29 NOV



linos por deposito de los mismos sobre un material poroso o fibroso o de otra clase que deba ser impregnado, caracterizado por disolver un éster de quinoleinol, preferiblemente de 8-quinoleinol, en un solvente orgánico junto con un compuesto de un metal no alcalino capaz de reaccionar con él, y aplicar la solución al material antes de que el quinoleinolato metálico haya comenzado a precipitar.

7.- Procedimiento según la reivindicación 6, en el cual se disuelve un éster de un 8-quinoleinol y la sal de un metal no alcalino, después de lo cual, el material que se ha de tratar, se hace pasar a través de la solución, antes de que el quinoleinolato metálico haya comenzado a precipitar, calentando el material así impregnado o recubierto, para acelerar la precipitación del 8-quinoleinato metálico sobre el material.

8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el cual el éster es 8-quinoleil 2-etilhexoato.

9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el cual el éster es un éster de un ácido obtenible por hidrólisis de grasas vegetales o animales.

10.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, en el cual el éster es el oxino 2-etilhexoato.

11.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, en el cual el éster es el oxino éster de un ácido saturado obtenible por hidrólisis de una grasa o aceite animal o vegetal.

12.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, en el que el metal es cobre, zinc o mercurio.

283065



13.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 11, en el cual el compuesto metálico es una sal de cobre de un ácido carboxílico orgánico.

5 14.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, en el cual el medio solvente comprende un solvente orgánico volátil.

15.- Procedimiento para preparar quinoleinatos de metales no alcalinos.

10 Esta memoria consta de cuarenta y cuatro páginas escritas por una sola cara.

BARCELONA,

29 NOV. 1962

P. A.

