

409963



Int. Cl.: C08F//A01N

PATENTE DE INVENCION

por V E I N T E años
a favor de D. Robert J. GOODMAN
de nacionalidad inglesa
residente en POZUELO DE ALARCON (Madrid)
c/ Guadalquivir, 14

por:

"PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE CARBOXILATOS DE METAL POLI-
MERICOS DEGRADABLES EN AGUA".-



5.- El presente registro de Patente de Invención, concierne como su enunciado indica, a un procedimiento de obtención de carboxilatos de metal poliméricos degradables en agua, tal como cobalto, plomo, cobre, titanio y hierro, por procesos de metatesis ejemplificado por la descripción detallada que del mismo se realiza, debiendo interpretarse siempre este concepto en su más amplio sentido y nunca en limitativo.

10.- Con el proceso cuyo registro se preconiza, se consigue asimismo la preparación de agua degradable, además de los carboxilatos referidos, con aplicación específica en la fabricación y aplicación de pinturas, agricultura, medicina, ciencia veterinaria y usos similares, sin que exista sobre el particular ninguna limitación.

15.- En el caso típico de un carboxilato de cobalto, 2-etilhexoato de cobalto ($\text{Co}(\text{OCOCH}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)_2$) la preparación es la siguiente:

20.- Acetato de cobalto tetrahidrato ($\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (62,5g. 0,25 mole) es agregado a 2-etilhexoato de sodio ($\text{Na} \cdot \text{OCO} \cdot \text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$) en agua. Esto último se prepara por adición de una solución de hidroxido de sodio (20 g. 0,50 mole) en agua (250 ml.) a ácido de 2-etilhexoico (72,1 g. 0,50 mole) hasta alcanzar pH de 7-8. La mezcla está extraída dos veces bien con benceno o bien con hexanos mezclados (2 x 300 ml.) y lavado tres veces con agua 3 x 200 ml.). La solución se seca

25.- añadiendo sulfato de magnesio anhidrido. Una materia de color violeta parecida a una brea se obtiene cuando se extrae el disolvente usando un evaporador rotatorio.

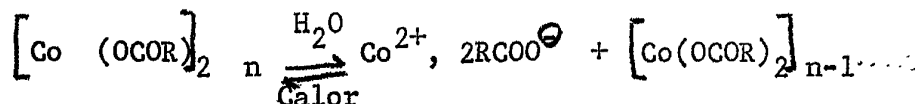
409963



Esta materia violácea es soluble en disolventes aromáticos y alifáticos, esteres y cetonas pero es insoluble en agua.

En este último caso surge una degradación, resultando en la producción del ion cobaltoso, del ion carboxilato y residuo polimérico de acuerdo con la ecuación:

5.-



La degradación es afectada por pH siendo rápido a pH bajos y más lento a pH altos, por calor, no procediendo a temperaturas elevadas.

10.-

El proceso puede ser modificado utilizando una solución de 62,5 g. de acetato de cobalto tetrahidratado disuelto en 250 ml. de agua y en la presencia de 2ml. de una solución concentrada de 2-etilhexaldehido o hexaldeido. El producto resultante es el mismo en cualquiera de los casos.

15.-

Si el ácido 2-etilhexoico es sustituido por ácidos hexoico, octoico o stearico se obtiene productos de color violeta o morado. Todos estos productos degeneran en agua resultando en una lixiviación controlada de los iones cobaltosos y carboxilato. La velocidad de lixiviación dependerá de pH del agua y de la temperatura, no procediendo a temperaturas elevadas.

20.-

Cuando el ácido carboxílico es un tóxico como, herbicida, insecticida, fungicida, raticida, etc. etc., entonces el carboxilato de cobalto polimérico puede tener muchos usos. La lixiviación de iones carboxilatos (tóxicos) pueden ser controlados (A) al ayudar al control de la contaminación (B) previniendo un rápido desgaste de tóxicos.

25.-

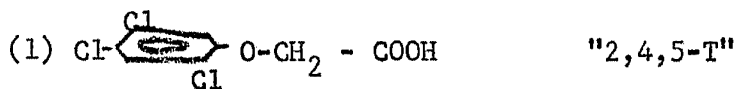
409963



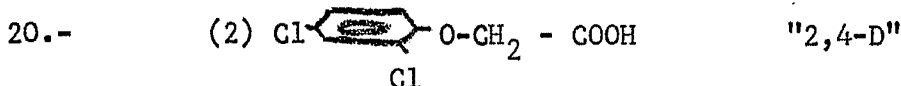
En el caso de las herbicidas "2,3,5 - T" (1), "2,4 - D" (2), "MCPA" (3), "2 - 4 DP" (4), "CMPP" (5), la polimerización con el ion cobaltoso es la siguiente:

5.- A una solución acuosa de 2 moles sal amina de la herbicida, se añade el suficiente ácido sulfúrico o ácido hidrocórico para obtener un pH de 4 en la solución.

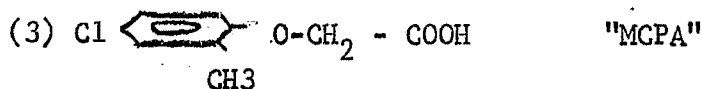
10.- Una solución acuosa conteniendo 1 mole de sulfato de cobalto o cloruro de cobalto y 2ml. de una solución concentrada de aldehído cinámico es rápidamente agregado a la solución concentrada de amina tan pronto como PH de 4 es obtenido para prevenir la precipitación de la herbicida. Agitando la solución de combinaciones a la temperatura ambiental, resulta una precipitación de una resina pegajosa, El líquido flotante es decantado. Calentado el producto precipitado, se forma una
15.- materia frágil y dura que es soluble en acetona, etil acetato, alcohol y disolventes similares. Ocorre una degradación en agua lixiviando iones carboxilato y cobaltoso.



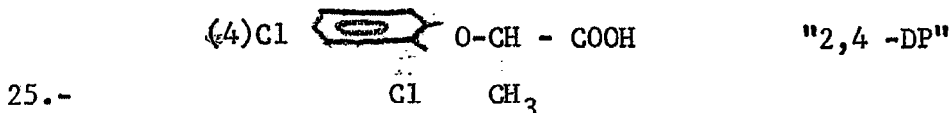
Acido de 2,4,5-trichloroFenoxiacetico



Acido de 2,4 - dicloroFenoxiacetico



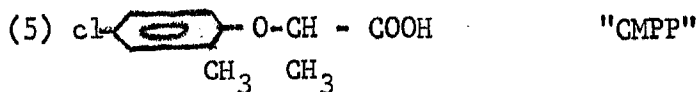
Acido de 2-metil, 4-cloroFenoxiacetico



409963



Acido de 2,4-dicloroFenoxipropionico



Acido de 2-metil 4-cloroFenoxipropionico.

5.- Se espera que la sustitución de estas herbicidas ácidas por otro tipo de tóxicos como ácidos carboxílicos producirán polímeros degradables en agua, que permiten la lixiviación de toxicidad controlada.

10.- Por otro lado si el ácido carboxílico es un producto farmacéutico, como por ejemplo un ácido barbiturico, entonces el carboxilato polimérico de cobalto podría ser usado en medicina.

COMPLEJOS DE CARBOXILATOS DE COBALTO CON 2,2'-DIPIRIDINO y 4,4'-DIPIRIDINO-

15.- La reacción de carboxilatos poliméricos de cobalto a concentraciones muy diluidas en disolventes orgánicos con los reactivos 2,2'-dipiridino y 4,4'dipiridino, aumenta la velocidad de degradación del polímero en agua.

20.- En el caso de sales poliméricas de herbicidas los productos lixiviados en degradación son los iones de carboxilato, dipiridino y metal, los cuales, todos pueden ser tóxico.

Los dipiridininos aumentan la toxicidad de los productos lixiviados.

PREPARACION.-

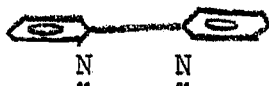
25.- La sal de cobalto de herbicida, insecticida, etc. etc., es disuelta en acetona, alcohol o un disolvente aromático. A esta solución se le añade 2,2' o 4,4'dipiridino en una relación molecular de 1 mole de ion cobaltoso, a 1 mole de dipiri-

409963



5.- dino disuelto en acetona, alcohol o un disolvente aromático. Una precipitación resinosa se forma inmediatamente. El disolvente es decantado y calentado la sustancia resinosa lentamente se convierte en un polimero duro y sólido, el cual se degrada bastante rápidamente en agua. Con el aumento de pH la degradación en agua se producirá más lentamente.

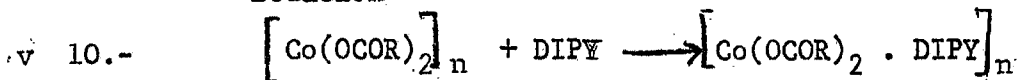
2,2'- DIPYRIDINO



4,4'- DIPYRIDINO



Ecuación:



Se ha observado que si el cobalto es reemplazado por cobre, plomo, titanio o hierro, un análogo comportamiento se manifiesta.

15.- Descrita suficientemente la naturaleza de la invención se hace constar expresamente que cualquier modificación de detalle que se introduzca en la misma, se considerará incluida dentro de esta protección, siempre y cuando no altere o modifique esencialmente su finalidad característica.

NOTA

20.- Por último, se declaran de novedad y propia invención las siguientes:

REIVINDICACIONES

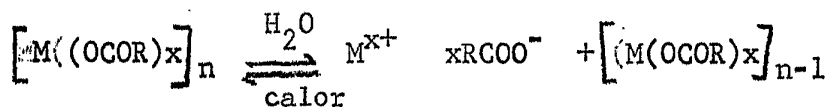
25.- 1ª.- Procedimiento de obtención de carboxilatos de metal poliméricos degradables en agua, por el proceso de metatesis (doble descomposición), caracterizado esencialmente

409963



5.- porque en el caso de un carboxilato de cobalto, 2-etilhexoato de cobalto (Co (OCOCH.C₂H₅. (CH₂)₃.CH₃)₂, la preparación se realiza por la adición de acetato de (Na.OCO.CH.C₂H₅. (CH₂)₃ CH₃) en agua, preparándose este último por la incorporación de una solución de Hidroxido de sodio (20 g. 0,50 Mole) en agua (250 ml) a ácido de 2-2tilhexoico (72.1 g. 0.50 mole) hasta alcanzar pH de 7-8 y la mezcla esta extraida dos veces, bien con benceno o con hexanos mezclados (2 x 300 ml.) y lavado tres veces con agua (3 x 200 ml.) secándose la solución, añadiendo sulfato de magnesio anhidrido, obteniéndose una materia de color violáceo viscosa, cuando se extrae el disolvente usando un evaporador rotativo, siendo esta materia soluble en disolventes aromáticos y alifáticos, esterres o cetonas, pero insolubles en agua.

10.-
15.- 2ª.- Procedimiento de obtención de carboxilatos de metal polimérico degradable en agua, según la anterior reivindicación, caracterizado esencialmente porque provoca una degradación resultando en la producción del ion metálico del ion carboxilato y residuo polimérico, de acuerdo con la ecuación general:



M= cobalto, hierro, plomo, cobre o titanio (metales)

x= valencia del metal.

25.- siendo afectada la degradación por pH, siendo rápido a pH bajos y más lento a pH altos, pudiendo el proceso ser modificado, en el caso típico de 2-etilhexoato de cobalto, utilizando una solución de 62.5 g. de acetato de cobalto tetrahidratado, disuelto en 250 ml. de agua y en la presencia

409963



de 2 ml. de una solución concentrada de 2-etilhexaldehído o hexaldeído, siendo el producto resultado, el mismo en ambos casos.

- 5.- 3ª.- Procedimiento de obtención de carboxilatos de metal poliméricos degradables en agua, según las anteriores reivindicaciones, caracterizado esencialmente en el caso de cobalto, porque si el ácido 2-etilhexoico es sustituido por ácido hexoico, octoico, estearico o cualquier ácido carboxílico se obtiene productos poliméricos de color violeta o morado. Todos degeneran en agua, resultando en una lixiviación controlada de los iones cobaltosos y carboxilato, dependiendo la velocidad de lixiviación, del pH del agua, y la temperatura no procediendo a temperaturas elevadas.
- 10.-

- 15.- 4ª.- PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE CARBOXILATOS DE METAL POLIMERICOS DEGRADABLES EN AGUA.

Todo ello tal y como se describe y reivindica en la memoria que antecede que consta de OCHO hojas escritas por una sola de sus caras.

Madrid, 22 de Diciembre de 1.972