

4 1 0 5 5 8



P.- 53.017

Hoe 72/F011

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

A nombre de FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT VORMALS
MEISTER LUCIUS & BRÜNING

entidad alemana

establecida en Frankfurt/Main, República Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE SEMIESTERES DE
ACIDO SULFURICO DE ALCOHILFENOLES OXALCOHILADOS DE
VARIOS NUCLEOS" (Clase Internacional CO7c, A01n)

22.1.73

- 1 -

BAD ORIGINAL



Los biocidas orgánicos insolubles en agua son empleados en múltiples casos en forma de los llamados polvos para rociar. Estos consisten en preparados en forma de polvo de los biocidas, que pasan a aplicación en forma de suspensiones acuosas. Con el fin de garantizar un uso irreprochable, estas suspensiones deben tener una buena división, una buena capacidad de suspensión y un buen efecto humectante. Los polvos para rociar contienen en general, además de la sustancia activa, (biocida), también sustancias de vehículo, tales como por ejemplo silicatos de aluminio o de magnesio o ácidos silícicos sintéticos y eventualmente agentes adhesivos así como también además agentes humectantes y dispersantes. El contenido en sustancia activa de los polvos para rociar puede oscilar dentro de amplios límites; la mayor parte de las veces es de aproximadamente 20 a 80% en peso. La proporción de los agentes humectantes y dispersantes en los polvos para rociar se encuentra en general entre aproximadamente 0,5 y 8% en peso.

Como ejemplos típicos de biocidas orgánicos pueden citarse a modo de ejemplo: hidrocarburos clorados, tales como DDT, Lindan, Chlordan, Aldrin, Dieldrin, Endrin y Toxaphen, así como ésteres de ácido fosfórico tales como Parathion, Metilparathion, Malathion, Trithion y Systox así como carbamatos tales Carbaryl y compuestos similares.

Objeto del presente invento es un procedimiento para



en la que R_1 posee el significado arriba citado, con formaldehído en la proporción molar de 2:1 hasta 10:9 de acuerdo con procedimientos de por sí conocidos (véase Hultzsch, "Chemie der Phenolharze", 1950, página 114) en presencia
5 de catalizadores ácidos para formar resinas de novolaca, con estas resinas se hace reaccionar por adición óxido de alcoholeno en cantidades de 2 a 25 moles, referido a cada grupo hidroxilo fenólico, de acuerdo con métodos conocidos, preferiblemente en presencia de catalizadores alcalinos
10 con formación oxalcoholatos de resina de novolaca, cuyos grupos hidroxilo libres son luego esterificados total o parcialmente según métodos de por sí conocidos para formar los semiésteres de ácido sulfúrico.

Objeto del invento son además concentrados dispersables y polvos para rociar a base de biocidas orgánicos
15 insolubles en el agua, que poseen un contenido de semiésteres de ácido sulfúrico de alcoholfenoles polinucleares oxalcoholados de la fórmula I como agentes dispersantes y humectantes.

Para la formación de las resinas de novolaca pueden utilizarse, en calidad de monoalcoholfenoles de la fórmula II, por ejemplo, cresoles, etilfenol, isopropilfenol, butilfenol, hexilfenol, octilfenol, nonilfenol, dodecilfenol o tetradecilfenol o mezclas de tales fenoles, pudiendo los
20 radicales alcoholilo ser de cadena recta o ramificada. En la
25



reacción puede emplearse formaldehído en forma de parafor-
maldehído o en forma de solución acuosa. Pueden añadirse
también disolventes inertes, tales como por ejemplo bence-
no o tolueno. En calidad de catalizadores ácidos pueden
5 entrar en utilización ácidos fuertes, tales como por ejem-
plo ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico o
ácido oxálico. Debido a la posibilidad de eliminarlo fácil-
mente en la destilación del agua encuentra utilización pre-
feriblemente ácido clorhídrico. Los ácidos son utilizados
10 en general en una cantidad de aproximadamente 0,1 hasta
aproximadamente 5% en peso, referido al peso del alcohilfe-
nol. La condensación se lleva a cabo a temperaturas de apro-
ximadamente 0 hasta 150°C, preferiblemente a 80 hasta 130°C,
convenientemente bajo atmósfera de gas inerte, especialmen-
15 te atmósfera de nitrógeno. El agua presente después de la
condensación es separada por destilación hasta llegar a un
contenido de agua en la resina de novolaca menor de 0,5%
en peso. En este caso se trabaja finalmente a presión re-
ducida, convenientemente menor de 50 Torr.

20 Las novolacas obtenidas son resinas coloreadas de
pardo amarillo en grandes bloques, transparentes, y más o
menos frágiles. Constituyen mezclas de alcohilfenoles poli-
nucleares, unidos mediante puentes metileno. Su composición
depende sobre todo de la proporción molar de ambos componen-
25 tes, alcohilfenol y formaldehído.



1073

La oxalcohilación de las resinas de novolaca se lleva a cabo, de acuerdo con procedimientos conocidos, con óxido de etileno, o con 1,2-óxido de propileno, o con óxido de etileno y 1,2-óxido de propileno en presencia de catalizadores alcalinos a aproximadamente 100 hasta 210°C, preferiblemente a 140 hasta 170°C. Si se hacen reaccionar por adición óxido de etileno y 1,2-óxido de propileno, ambos óxidos de alcoholeno pueden ser empleados en la oxalcohilación bien sea en forma de mezcla bien sea también sucesivamente alternados de modo simple o múltiple. Los productos que resultan en el primer caso son designados en lo que sigue como oxalcohilatos "mixtos" y los productos que resultan en el último caso son designados como oxalcohilatos "en bloque".

Como catalizadores alcalinos para la oxalcohilación entran en consideración sobre todo hidróxidos de metal alcalino tales como hidróxido de potasio o preferiblemente hidróxido de sodio u alcóxidos de metal alcalino, tales como por ejemplo metilato de sodio o etilato de sodio. La concentración de estos catalizadores alcalinos debe ser preferiblemente de 0,05 a 1,0% en peso, referido a la resina de novolaca. La oxalcohilación puede llevarse a cabo sin presión o en recipientes a presión, pudiendo ser introducido el óxido de alcoholeno en forma gaseosa o líquida. La cantidad del óxido de alcoholeno es dosificada de tal mo-



do que por cada grupo hidroxilo fenólico de la resina de novolaca se introducen 2 a 25 moles de radicales de óxido de alcoholeno. Preferiblemente, por cada mol de alcoholfenol de partida se emplean 3 a 15 moles de óxido de etileno.

- 5 La sulfatación de los oxalcoholatos de novolaca obtenidos se efectúa de acuerdo con procedimientos conocidos, pudiéndose utilizar como agentes de sulfatación SO_3 gaseoso diluido con gas inerte, o un aducto de SO_3 , por ejemplo un aducto de SO_3 -dioxano, o ácido amidosulfónico o también
- 10 ácido clorosulfónico. La sulfatación se efectúa con buen mezclado a fondo, en caso necesario añadiendo un agente diluyente inerte, tal como por ejemplo cloruro de metileno. Dependiendo del agente de sulfatación se mantienen en este caso temperaturas de 0 hasta aproximadamente 150°C .
- 15 La cantidad del agente de sulfatación a emplear puede ser dosificada de manera tal que se hagan reaccionar todos los grupos hidroxilo terminales del oxalcoholato de novolaca o sólo una parte de los mismos, pero al menos un grupo hidroxilo terminal por cada molécula de oxalcoholato de no-
- 20 volaca.

- Mientras que en la sulfatación con ácido amidosulfónico resultan las sales amónicas de los semiésteres de ácido sulfúrico, en la sulfatación, técnicamente la más interesante, con trióxido de azufre gaseoso en atmósfera
- 25 de gas inerte así como también en la sulfatación con áci-



do clorosulfónico, resultan los semiésteres de ácido sulfúrico en la forma ácida, a partir de los cuales se pueden preparar con facilidad las sales deseadas mediante neutralización con bases orgánicas o inorgánicas adecuadas.

- 5 Para esta neutralización pueden emplearse tanto amoníaco como también hidróxidos o carbonatos u óxidos de metales alcalinos o alcalino-térreos. Preferiblemente se emplean hidróxidos de metal alcalino, que conducen a las sales de metal alcalino, muy bien solubles en agua, de los semiésteres de ácido sulfúrico de acuerdo con el invento.
- 10

Para la utilización como agentes dispersantes y humectantes las sales de semiéster de ácido sulfúrico obtenidas de acuerdo con el invento, eventualmente sin purificación adicional, pueden ser empleadas directamente en forma de sus soluciones. Las soluciones acuosas de las sales de semiéster de ácido sulfúrico pueden sin embargo ser deshidratadas en caso deseado también según métodos conocidos, por ejemplo mediante secado por pulverización. El secado por pulverización puede llevarse a cabo también en presencia de otras sustancias, las llamadas sustancias de vehículo, tales como por ejemplo ácido silícico. Las sales de los semiésteres de ácido sulfúrico de resinas de novolaca oxalcohiladas son sustancias desde pegajosas hasta sólidas, y constituyen agentes dispersantes y humectantes sobresalientes con moderado efecto de formación de espuma, y como ta-

15

20

25



les son especialmente apropiadas para la preparación de polvos biocidas para rociar.

5 En los siguientes Ejemplos se describe la preparación de los semiésteres de ácido sulfúrico de la fórmula I de acuerdo con el invento así como la preparación de sustancias comparativas mononucleares y el ensayo comparativo de estos compuestos en calidad de agentes dispersantes en polvos para rociar a base de biocidas orgánicos insolubles en agua.

10 Las expresiones utilizadas en los siguientes Ejemplos para novolacas polinucleares, tales como por ejemplo 3-núcleo-nonilfenol-novolaca, significan que se hacen reaccionar 3 moles de nonilfenol con 2 moles de formaldehído.

15 Preparación de los semiésteres de ácido sulfúrico de resinas de novolaca oxalcoholadas.

a) Preparación de las resinas de novolaca

z + 1 moles de alcoholfenol y z moles de formaldehído son mezclados a la temperatura ambiente y después de añadirse 0,55% en peso de ácido clorhídrico concentrado (D 1,18), referido al alcoholfenol, son agitados a reflujo durante cuatro horas a 95-106°C. Después de esto se separa por destilación el agua, trabajándose finalmente bajo presión reducida de aproximadamente 20 hasta 2 Torr.

b) Oxalcoholación de las novolacas

25 1 mol de la resina de novolaca es mezclado con 0,2%



en peso de hidróxido de sodio, referido a la resina de novolaca, y es hecho reaccionar por adición a 150 hasta 160°C con $(z + 1) \cdot n$ moles de óxido de etileno. En el caso de una oxalcoholación con óxido de etileno y 1,2-óxido de propileno puede procederse por ejemplo del siguiente modo:

En un recipiente apropiado se mezclan $1/3 (z + 1) \cdot n$ moles de óxido de propileno con $2/3 (z + 1) \cdot n$ moles de óxido de etileno y esta mezcla se hace reaccionar por adición a 150 hasta 160°C, o en primer término se hacen reaccionar por adición $1/3 (z + 1) \cdot n$ moles de óxido de propileno y después de esto $2/3 (z + 1) \cdot n$ moles de óxido de etileno, o en primer término se hacen reaccionar por adición $1/3 (z + 1) \cdot n$ moles de óxido de etileno, luego $1/3 (z + 1) \cdot n$ moles de óxido de propileno y a continuación $1/3 (z + 1) \cdot n$ moles de óxido de etileno.

Los puntos de enturbiamiento (PE) de los oxalcoholatos fueron determinados en butildiglicol (BDG) (5 g de oxalcoholato, disueltos en 25 ml de solución acuosa al 25% de butildiglicol).

20 Ejemplo 1

a) Preparación de una 2-núcleo-novolaca.

1.100 g de nonilfenol, 79 g de paraformaldehído (al 95%) y 11,8 g de ácido clorhídrico concentrado son mezclados a la temperatura ambiente y son agitados a reflujo durante 4 horas bajo atmósfera de nitrógeno. Después de esto



se separa agua por destilación durante 4 horas en primer término bajo la presión normal aumentando la temperatura interna hasta 135°C, y luego se reduce cuidadosamente la presión y se agita ulteriormente durante 2 horas a aproximadamente 20 Torr a 135-140°C. Rendimiento 1.121 g de novolaca.

b) Oxetilación.

828 g de la resina son oxetilados, después de añadir 4,5 g de sosa cáustica recientemente pulverizada, en un recipiente a presión, con agitación e introducción de 1017 g de óxido de etileno a 150 hasta 160°C manteniendo una presión de aproximadamente 1 - 2 atmósferas. Cuando ha sido incorporado a presión todo el óxido de etileno, se agita ulteriormente durante 1 hora a 150 hasta 160°C. El aceite obtenido corresponde a la 2-núcleo-nonilfenol-novolaca con 12,6 moles de óxido de etileno ($n_D^{25} = 1,4989$), PE (en butildiglicol) 81 - 82°C.

c) Sulfatación con ácido amidosulfónico.

867,8 g del oxetilato son mezclados con 175,5 g de ácido amidosulfónico y 10,9 g de urea, y son agitados durante 7,5 horas a 122 hasta 125°C bajo atmósfera de nitrógeno, siendo soluble en agua el producto de reacción muy viscoso, de color crema (sal amónica del bis-semiéster de ácido sulfúrico de la 2-núcleo-nonil-fenol-novolaca oxetilada con 12,6 moles de óxido de etileno).

31



Para la transformación en la sal sódica se mezclan 433 g de la sal amónica con 300 g de agua y 470 ml de lejía de sosa 1 N y se calienta a 70°C con introducción de nitrógeno y agitación hasta tanto que ha sido expulsado el amoníaco. La sal sódica que queda en el residuo acuoso (1071 g) puede ser utilizada en forma de solución al 41% o puede ser aislada por deshidratación, ventajosamente después de haber añadido ácido silícico.

Ejemplo 2

10 a) Preparación de una 3-núcleo-novolaca.

2.200 g de nonilfenol, 211 g de paraformaldehído (al 95%), 24 g de ácido clorhídrico concentrado son agitados a reflujo durante 4 horas en atmósfera de nitrógeno, luego se separa agua por destilación bajo la presión normal durante 6 horas, siendo aumentada la temperatura hasta 15 135°C. Después de ello se reduce cuidadosamente la presión hasta que se ha llegado a 16 Torr, y se agita durante 2 horas a 135-140°C y 16 Torr.

Rendimiento: 2.240 g (resina transparente parduzca en capa delgada, frágil a 15-20°C)

b) Oxetilación.

950 g de la 3-núcleo-nonilfenol-novolaca y 4 g de hidróxido de sodio son oxetilados con 116 g de óxido de etileno tal como se describe en el Ejemplo 1b.

25 Rendimiento cuantitativo (producto de reacción por

adición de 18,3 moles de óxido de etileno con 1 mol de 3-núcleo-nonilfenol-novolaca) $n_D^{25} = 1,5012$, PE (en BDG) = 78-80°C.

c) Sulfatación con trióxido de azufre gaseoso.

5 En un tubo cilíndrico vertical de aproximadamente 30 cm de longitud, que está regulado termostáticamente a 40-45°C y en el interior tiene un agitador con paletas de agitación, se bombean desde arriba 740 g del oxetilato calentado a 120°C, obtenido de acuerdo con 2b), y al mismo tiempo se hace pasar una mezcla consistente en 4-5% de trióxido de azufre recientemente preparado a partir de dióxido de azufre y aire y 95-96% de aire, a saber en una proporción tal que por cada 1 mol del oxetilato se consumen 2 moles de trióxido de azufre.

15 El bis-semiéster de ácido sulfúrico del aducto de 3-núcleo-nonilfenol-novolaca con 18,3 moles de óxido de etileno, muy viscoso que se ha obtenido, manifiesta un índice de acidez de 63 - 67 (calculado 66,8) y es soluble en agua.

20 Para la transformación en la sal sódica se ajustan a pH 7,0 a la temperatura ambiente 548,1 g del bis-semiéster de ácido sulfúrico (índice de acidez 63) con 3000 g de agua y 73 g de lejía de sosa al 33%.

25 2.888 g de esta solución son agitados a la temperatura ambiente con 221 g de ácido silícico añadiendo 750 g



de agua y esta suspensión es secada en un secador por pulverización. Se obtiene un polvo muy capaz de fluir, que todavía tiene una humedad residual de 9% (H₂O de acuerdo con Fischer) junto con 32% de ácido silícico.

5 Ejemplo 3

740 g del producto de reacción por adición de 18,3 moles de óxido de etileno con 1 mol de 3-núcleo-nonilfenol-novolaca, preparado de acuerdo con los Ejemplos 2a) y 2b), son hechos reaccionar tal como se describe en el Ejemplo 2c) con una proporción de 3 moles de SO₃ por 1 mol del producto de reacción por adición. El tris-semiéster de ácido sulfúrico del aducto de 3-núcleo-nonilfenol-novolaca con 18,3 moles de óxido de etileno resultante (índice de acidez 98-105, calculado 98,1) se disuelve a transparencia en agua.

723 g de este tris-semiéster de ácido sulfúrico son neutralizados a la temperatura ambiente a pH 7,0 con adición de 2850 g de agua, con 159 g de lejía de sosa al 33%.

En 2740 g de esta solución acuosa se incorporan 295,1 g de ácido silícico y 784 g de agua y se secan en un secador por pulverización. El polvo bien capaz de fluir, de color beige claro, obtenido contiene, además de la sal sódica del tris-semiéster de ácido sulfúrico, también 3,8% de agua y 33,6% de ácido silícico.

25

Ejemplo 4

a) Preparación de una 3-núcleo-nonilfenol-novolaca.
véase Ejemplo 2a)

b) Oxalcohilación.

5 1090 g de una resina de novolaca preparada de acuerdo con el Ejemplo 2a) son hechos reaccionar, tal como se describe en el Ejemplo 1b), después de haber añadido 4 g de hidróxido de sodio, en primer término con 554 g de 1,2-óxido de propileno a 150-160°C, y luego con 897 g de 10 óxido de etileno a 150-160°C. Esto corresponde a un oxalcohilato en bloque de 1 mol de 3-núcleo-nonilfenol-novolaca + 6 moles de óxido de propileno + 12,8 moles de óxido de etileno.

 Rendimiento cuantitativo, $n_D^{25} = 1,5017$; PE (en BDG)
15 63-64°C, insoluble en agua.

c) Sulfatación con ácido clorosulfónico.

 319 g de este oxalcohilato en bloque son diluidos con 250 ml de cloruro de metileno y se añaden gota a gota a 15-20°C 70,8 g de ácido clorosulfónico, haciéndose 20 pasar a través de la solución en forma de débil corriente, nitrógeno anhidro, y el cloruro de hidrógeno gaseoso que se desprende es eliminado a través de un refrigerador a reflujo. Hacia el final de la reacción se calienta a 30°C y se agita, hasta que ya no se desprende nada de cloruro 25 de hidrógeno gaseoso.



Después de haber separado por destilación el cloruro de metileno a presión reducida a 30°C quedan como residuo 375 g de un aceite con un índice de acidez = 91-94 (calculado 91,5) y un contenido de 0,04% de cloro valorable (calculado 0%) como tris-semiéster de ácido sulfúrico del condensado en bloque de 3-núcleo-nonilfenol-novolaca + 6 moles de óxido de propileno + 12,8 moles de óxido de etileno. Para la neutralización se neutralizan hasta pH 7,0 370,2 g del tris-semiéster de ácido sulfúrico con 1200 g de agua y 75 g de lejía de sosa al 33%.

Rendimiento: 1637 g de solución transparente viscosa de color pardo claro, que contiene 23% de la sal sódica.

Ejemplo 5

- 15 a) Preparación de novolaca, véase Ejemplo 2a).
b) Oxalcohilación.

1082 g de la resina de novolaca preparada de acuerdo con el Ejemplo 2a) son hechos reaccionar, tal como se describe en el Ejemplo 1b), después de haber añadido 4,0 g de hidróxido de sodio, en primer término con 418 g de óxido de etileno a 150-160°C, luego con 550 g de 1,2-óxido de propileno a 150-160°C y finalmente con 836 g de óxido de etileno a 150-160°C.

25 Rendimiento cuantitativo de condensado en bloque de 3-núcleo-nonilfenol-novolaca + 6 moles de óxido de etileno

leno + 6 moles de óxido de propileno + 12 moles de óxido de etileno.

$$n_D^{25} = 1,4946. PE (en BDG) = 57-58^{\circ}C.$$

c) Sulfatación con ácido clorosulfónico.

5 365,2 g de este oxalcohilato en gloque son hechos reaccionar, después de haber diluido con 250 ml de cloruro de metileno, tal como se describe en el Ejemplo 4c), con 70,6 g de ácido clorosulfónico, para formar el tris-semiéster de ácido sulfúrico del condensado en bloque de 3-núcleo-
10 nonilfenol-novolaca + 6 moles de óxido de etileno + 6 moles de óxido de propileno + 12 moles de óxido de etileno. Rendimiento: 420 g de aceite de color negro pardo (índice de acidez = 80-81, calculado 81,3). 207,8 g de este tris-semiéster de ácido sulfúrico son neutralizados hasta pH 7,0
15 con 575 g de agua y 36 g de lejía de sosa al 33%.

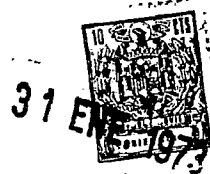
Rendimiento: 815 g de solución al 26%, transparente, de color amarillo parduzco, de la sal sódica.

Ejemplo 6

a) Preparación de novolaca tal como en el Ejemplo 2a)

20 b) Oxalcohilación.

694 g de óxido de etileno y 457 g de 1,2-óxido de propileno son mezclados a aproximadamente $-5^{\circ}C$ en un recipiente a presión. Con esta mezcla de óxidos de alcoholeno se somete a oxalcohilación - tal como se especifica en el
25 Ejemplo 1b) a $140-165^{\circ}C$, una mezcla de 900 g de 3-núcleo-



nonilfenol-novolaca y 4,0 g de hidróxido de sodio.

Rendimiento cuantitativo de condensado mixto de
3-núcleo-nonilfenol-novolaca + 6 moles de óxido de pro-
pileno + 12 moles de óxido de etileno ($n_D^{25} = 1,4957$, PE
5 (en BDG) = 54-55°C).

c) Sulfatación con ácido clorosulfónico.

400 g del oxalcoholato mixto son hechos reaccionar
de acuerdo con el Ejemplo 4c), después de haber añadido
250 ml de cloruro de metileno, con 92 g de ácido cloro-
10 sulfónico para formar el tris-semiéster de ácido sulfúri-
co (véase Ejemplo 4c).

Rendimiento: 473 g (índice de acidez = 97, calcula-
do 93,1) aceite transparente de color pardo oscuro, que
todavía fluye a 25°C.

15 200 g de este tris-semiéster de ácido sulfúrico son
hechos reaccionar con 455 g de agua y 41 g de lejía de
sosa al 33%, de acuerdo con el Ejemplo 4c), para formar
la sal sódica.

Rendimiento: 693,5 g de solución transparente de co-
20 lor amarillo de miel, que contiene 29,9% de la sal sódica.

Ejemplo 7

a) Preparación de una 9-núcleo-nonilfenol-novolaca.

5.940 g de nonilfenol, 758 g de paraformaldehído y
50 g de ácido clorhídrico concentrado son condensados y
25 tratados de acuerdo con el Ejemplo 2a); rendimiento 6.290

g de resina.

b) Oxetilación.

1.000 g de esta resina son oxetilados tal como se describe en el Ejemplo 1b) con 1.145 g de óxido de etileno, después de haber añadido 4,0 g de hidróxido de sodio.

Rendimiento cuantitativo de producto de reacción por adición de 54 moles de óxido de etileno con 1 mol de 9-núcleo-nonilfenol-novolaca ($n_D^{25} = 1,5051$ PE (en BDG) = 81-82°C).

10 c) Sulfatación.

250 g del oxetilato obtenido de acuerdo con b) son tratados de acuerdo con el Ejemplo 4c) con 59,0 g de ácido clorosulfónico a 20-25°C.

Rendimiento 291 g de 9-semiéster de ácido sulfúrico de 9-núcleo-nonilfenol-novolaca + 54 moles de óxido de etileno, aceite muy viscoso de color pardo oscuro, índice de acidez 100-103, calculado 97,1, Cl⁻ 0%.

290 g del semiéster de ácido sulfúrico son neutralizados a pH 7,0 con 1210 g de agua y 63,6% de lejía de sosa al 33%.

Rendimiento: 1560 g de solución transparente de color pardo oscuro, que contiene 19,3% de la sal sódica.

Ejemplo 8

a) Preparación de una 7-núcleo-nonil-fenol-novolaca.

25 5.940 g de nonilfenol, 731 g de paraformaldehído y



35 g de ácido clorhídrico concentrado son agitados a reflujo durante 15 horas de modo análogo al Ejemplo 2a), y son tratados tal como se describe allí.

5 Rendimiento: 6170 g de resina frágil, de color amarillo claro.

b) Oxetilación.

1000 g de este producto son hechos reaccionar análogamente al Ejemplo 1b) con 747 g de óxido de etileno, después de haber añadido 6,0 g de hidróxido de sodio.

10 Rendimiento cuantitativo, producto de reacción por adición de 27,4 moles de óxido de etileno con 1 mol de 7-núcleo-nonilfenol-novolaca. ($n_D^{25} = 1,5184$, PE (en BDG) = 50-52°C).

c) Sulfatación con ácido clorosulfónico.

15 De igual modo a como en el Ejemplo 4c) se someten a sulfatación a 20-35°C, 164,9 g del oxetilato obtenido de acuerdo con 8b), disueltos en 150 ml de cloruro de metileno, con 47,7 g de ácido clorosulfónico.

20 Después de haber separado por destilación el cloruro de metileno, se neutralizan a pH 7,0 177,0 g de la pasta de color pardo-negro violáceo con 669 g de agua y 60 g de una lejía de sosa al 33%.

Rendimiento: 906 g de pasta amarillenta todavía fluida, que contiene 20% de la sal sódica del semiéster de ácido sulfúrico.

25

Ejemplo 9

a) Preparación de novolaca de acuerdo con el Ejemplo 11a)

b) Oxetilación

1074 g de la novolaca obtenida de acuerdo con el
5 Ejemplo 11a) son hechos reaccionar con 2498 g de óxido de
etileno de acuerdo con el Ejemplo 1b), después de haber
añadido 6,0 g de hidróxido de sodio.

Rendimiento cuantitativo, producto de reacción por
adición de 85 moles de óxido de etileno con 1 mol de 7-nú-
10 cleo-nonilfenol-novolaca.

$$(n_D^{25} = 1,4985, PE (en BDG) = 100).$$

c) Sulfatación con ácido clorosulfónico.

100 g del oxetilato obtenido de acuerdo con 12b)
son diluidos con 100 ml de cloruro de metileno y son tra-
15 tados a 15-40°C con 15,2 g de ácido clorosulfónico de
acuerdo con el Ejemplo 4c). Después de separar por desti-
lación el cloruro de metileno quedan como residuo 115,5
g de un aceite viscoso de color pardo negro (índice de
acidez = 64,4 ó 66,7). La neutralización se efectúa, des-
20 pués de haber añadido 262 g de agua, con 16,6 g de una le-
jía de sosa al 33%. Resultan 396,5 g de una solución trans-
parente de color pardo amarillo de pH 7,4 con un conteni-
do de alrededor de 29,9% de sal sódica del semiéster de
ácido sulfúrico.

25



Ejemplo 10

- a) Preparación de novolaca, véase el Ejemplo 7a)
b) Oxetilación.

1000 g de la novolaca obtenida de acuerdo con el
5 Ejemplo 7a) son mezclados con 5,0 g de lejía de sosa y son
hechos reaccionar de acuerdo con el Ejemplo 1b) con 4748
g de óxido de etileno.

Rendimiento cuantitativo de producto de reacción
por adición de 224 moles de óxido de etileno con 1 mol. de
10 9-núcleo-nonil-fenol-novolaca. Cera, p. de f. 38,5 - 40°C,
PE (en BDG) 100°C.

- c) Sulfatación con ácido clorosulfónico.

De acuerdo con el Ejemplo 4c) se someten a sulfata-
ción durante 5,5 horas, a 15 hasta 40°C, 200 g del oxetila-
15 to obtenido con 13b) en 200 ml de cloruro de metileno con
17,6 g de ácido clorosulfónico. Después de separar por des-
tilación el cloruro de metileno quedan como residuo 213,9
g de semiéster de ácido sulfúrico de masa de color gris
oscuro, que ya no puede ser vertida. 212,4 g de este pro-
20 ducto son neutralizados, después de añadir 251 g de agua,
con 183,5 ml de una lejía de sosa 1N.

Rendimiento: 648,0 g de solución transparente ama-
rilla (pH 6,9) con aproximadamente 33,3% de sal sódica
del semiéster de ácido sulfúrico.

25



Ejemplo 11

a) Preparación de una 5-núcleo-n-hexilfenol-novolaca.

293,2 g de un mono-n-hexilfenol destilado, preparado a partir de n-hexano-1 y fenol con utilización de fluoruro de boro en calidad de catalizador (p. de eb. 5 0,3 - 0,4 = 92 - 95°C, $n_D^{25} = 1,5105$), 41,5 g de paraformaldehído y 1,5 g de ácido clorhídrico son agitados a 40°C durante 1 hora, luego son calentados durante una hora a 100°C y después de esto se agita a reflujo durante 10 16 horas. El producto de reacción es tratado tal como en el Ejemplo 2a). Se obtienen 305,5 g de una resina todavía plástica a la temperatura ambiente, transparente y de color amarillo.

b) Oxetilación.

15 150 g de esta 5-núcleo-n-hexilfenol-novolaca, después de haber añadido 0,5 g de hidróxido de sodio, son hechos reaccionar en un recipiente de vidrio sin presión con 189,2 g de óxido de etileno para formar el producto de reacción por adición de 27 moles de óxido de etileno con 1 mol 20 de 5-núcleo-n-hexil-fenol-novolaca, que resulta en forma de aceite transparente, de color amarillo claro. $n_D^{25} = 1,5092$. PE (en BDG) = 68-69°C.

c) Sulfatación con ácido clorosulfónico.

Tal como se describe en el Ejemplo 4c) 100 g del 25 oxetilato, obtenido según el Ejemplo 14b) se disuelven en



ción de 18,7 moles de óxido de etileno con 1 mol de 3-núcleo-dodecilfenol-novolaca ($n_D^{25} = 1,5040$; PE (en BDG) = 78-79°C).

c) Sulfatación con ácido clorosulfónico.

5 De acuerdo con el Ejemplo 4c) se someten a sulfatación, a 15 hasta 40°C durante 3½ horas, 107 g del oxetilato de acuerdo con 15b), 100 ml de cloruro de metileno con 21,4 g de ácido clorosulfónico. Después de eliminación del cloruro de metileno quedan 118,6 g de residuo (semiestér de ácido sulfúrico). 10
15 118,0 g de este semiestér de ácido sulfúrico son neutralizados con 22,9 g de una lejía de sosa al 33% con adición de 372 g de agua.

Rendimiento: 513 g de solución transparente de color amarillo, que contiene 23,8% de sal sódica del semiestér de ácido sulfúrico.

Ejemplo 13

a) Preparación de novolaca véase Ejemplo 7a).

b) Oxalcoholación.

1000 g de la novolaca de acuerdo con el Ejemplo 7a)
20 son hechos reaccionar, tras añadirse 4,0 g de hidróxido de sodio, en primer término con 1.485 g de óxido de etileno y 990 g de este oxetilato son hechos reaccionar luego con 306 g de óxido de propileno - tal como se describe en el Ejemplo 4b) - para formar el oxalcoholato en bloque de
25 1 mol de 9-núcleo-nonil-fenol-novolaca y 31,3 moles de óxi-



do de etileno y 18,1 moles de óxido de propileno.

$$(n_D^{25} = 1,5072, PE \text{ (en BDG)} = 22-28^\circ\text{C}\&.$$

c) Sulfatación con ácido amidosulfónico.

225 g de este oxalcohilato son mezclados con 46,0 g de ácido amidosulfónico y 5 g de urea y son agitados durante 6 horas a 125-130°C (de acuerdo con el Ejemplo 1c).

La sal amónica difícilmente soluble en agua, que resulta, encuentra utilización, sin ser transformada en la sal sódica, en calidad de agente dispersante para polvos biocidas para rociar.

Ejemplo 14

a) Preparación de una 3-núcleo-para-cresol/nonilfenol(1;1)-novolaca mixta.

675 g de para-cresol, 1375 g de nonilfenol, 265 g de paraformaldehído y 15,0 g de ácido clorhídrico concentrado son hechos reaccionar de acuerdo con el Ejemplo 15a) y son tratados de acuerdo con el Ejemplo 2a).

Rendimiento: 2140 g de resina no pegajosa y muy frágil.

b) Oxetilación.

1032 g de esta 3-núcleo-para-cresol/nonilfenol(1/1) novolaca mixta son hechos reaccionar, después de añadir 2,0 g de hidróxido de sodio, con 1405 g de óxido de etileno, de modo análogo al Ejemplo 1b), para formar el producto de reacción por adición de 16 moles de óxido de eti-

31 FEB 1973

leno con 1 mol de 3-núcleo-para-cresol/nonilfenol(1/1)-
novolaca mixta.

($n_D^{25} = 1,5141$, PE (en BDG) = 74 - 74,5°C).

c) Sulfatación con ácido clorosulfónico.

5 100 g de este oxetilato, disueltos en 100 ml de cloruro de metileno, son sulfatados durante 2½ horas a temperaturas de 20 hasta 40°C de acuerdo con el Ejemplo 4c) con 28,6 g de ácido clorosulfónico. Después de eliminarse el cloruro de metileno queda como residuo el semiéster de
10 ácido sulfúrico en forma de pasta rígida de color oscuro (índice de acidez 110,9, calculado 115,1). Después de añadirse 236 g de agua se neutraliza con 28,5 g de una lejía de sosa al 33%.

 Rendimiento: 386 g de solución de color pardo amarillo con aproximadamente 31% de sal sódica del semiéster de ácido sulfúrico.

Preparación de las sustancias comparativas.

Producto comparativo 15.

 1 mol de dinonilfenol es oxetilado con 11 moles de
20 óxido de etileno siguiendo el modo de trabajo que se indica en el Ejemplo 1 bajo b), es sulfatado análogamente al Ejemplo 1c), y es transformado en la sal sódica del semiéster de ácido sulfúrico.

Producto comparativo 16.

25 1 mol de tributilfenol es oxetilado con 7 moles de



óxido de etileno en las condiciones que se indican en el Ejemplo 1 bajo b). El oxalcoholato obtenido es sulfatado de acuerdo con el Ejemplo 1c) y es transformado en la sal sódica.

5 Producto comparativo 17

Como producto comparativo 17 se empleó n-dodecil-sulfato sódico.

En investigaciones de técnica de aplicación se ensayaron comparativamente las propiedades dispersantes y humectantes así como el comportamiento de formación de espuma de los semiésteres de ácido sulfúrico de acuerdo con el invento (Tablas I, II y III) y de las sustancias comparativas (Tabla IV) en el caso de utilización como agentes humectantes y dispersantes en polvos biocidas para rociar.

10

En estas investigaciones la determinación de la capacidad de suspensión se efectuó siguiendo el método del cilindro de Fischer (véase Handbuch der landwirtschaftlichen Versuchs - und Untersuchungsmethodik (Methodenbuch), volumen VII, "Die Untersuchungen von Pflanzenschutzmitteln" de W. Fischer (1941), página 53 y página 12).

15

20

La determinación de la capacidad humectante se llevó a cabo del siguiente modo: Un vaso de vidrio de boca ancha de 500 ml de capacidad volumétrica (8 cm de diámetro) es llenado con agua corriente de 20°C y 12^o hidrotimétricos y se espolvorea sobre la superficie un g del polvo para

25



rociar que ha de ser ensayado. El tiempo que se necesita para humedecer el polvo es medido e indicado en segundos como tiempo de humectación.

El ensayo de la capacidad de formación de espuma se llevó a cabo de acuerdo con J. Ross y G. D. Miles (véase Oil and Soap 18 (1941), 99) con una concentración de 4 gramos del polvo para rociar a ensayar por cada litro de agua con una cantidad dosificada de 500 ml. En cada caso se midió la altura de espuma en cm al comienzo y después de una duración de permanencia de 5 minutos.

Para las investigaciones comparativas con los agentes humectantes y dispersantes a ensayar se utilizaron las siguientes formulaciones de polvos para rociar:

- (A) 50% en peso de Lindan
- 15 37% en peso de greda silícica
- 10% en peso de ácido silícico
- 3% en peso de agente humectante y dispersante

- (B) 50% en peso de DDT técnico
- 20 37% de greda silícica
- 10% en peso de ácido silícico
- 3% en peso de agente humectante y dispersante

- (C) 30% en peso de Endosulfan
- 25 64% en peso de greda silícica



3% en peso de ácido silícico
3% en peso de agente humectante y dispersante

- (D) 50% en peso de o-Phaltan
- 5 37% en peso de greda silícica
- 10% en peso de ácido silícico
- 3% en peso de agente dispersante y humectante

- (E) 25% en peso de Simazin
- 10 72% en peso de greda silícica + ácido silícico
- 3% en peso de agente humectante y dispersante

Los resultados de estas investigaciones están recopilados en las Tablas I, II y III. Una comparación de los resultados de las Tablas I hasta III con los indicados en la Tabla IV permite reconocer sobre todo las sobresalientes propiedades dispersantes para todas las combinaciones seleccionadas de sustancias activas así como también la baja capacidad de formación de espuma de los agentes humectantes y dispersantes de acuerdo con el invento en relación con las sustancias comparativas que se especifican en la Tabla IV.



Tabla I

Capacidad dispersante de semiésteres de ácido sulfúrico de novolacas oxalcoholadas en formulaciones de polvos para rociar.

5 Agentes humectantes y dispersantes de acuerdo con los Ejemplos 1-14.

Ejemplo	Capacidad de suspensión en %					
	Formulaciones de polvos para rociar					
10	A	B	C	D	E	
1	87	73	83	-	-	
2	87	65	81	-	-	
3	90	70	79	-	-	
4	98	86	87	86	87	
15	5	95	82	76	84	85
6	96	84	74	84	85	
7	95	89	82	87	87	
8	74	25	28	86	78	
9	91	90	82	78	80	
20	10	91	89	87	-	-
11	89	49	49	-	-	
12	96	58	69	-	-	
13	70	69	57	42	78	
14	93	92	84	84	84	
25						



Tabla II

Capacidad humectante de semiésteres de ácido sulfúrico
de novolacas oxalcohiladas en formulaciones de polvos pa-
5 ra rociar.

Agentes humectantes y dispersantes de acuerdo con los Ejem-
plos 1-14

Ejemplo	Humedecimiento en segundos				
	Formulaciones de polvos para rociar				
	A	B	C	D	E
10					
1	20	15	10	-	-
2	20	10	8	-	-
3	18	13	10	-	-
4	20	15	15	10	7
15					
5	12	17	8	10	8
6	13	17	8	8	6
7	12	12	10	8	8
8	25	25	10	15	10
9	20	25	15	7	5
20					
10	15	15	15	8	-
11	15	15	10	-	-
12	20	20	15	-	-
13	105	65	35	-	-
14	15	20	15	7	7
25					

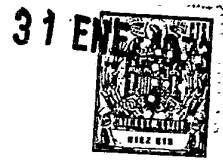


Tabla III

Comportamiento de formación de espuma de semiésteres de ácido sulfúrico de novolacas oxetiladas/oxipropiladas.

5 Espuma (R ÷ M) (inmediatamente/después de 5 minutos)
Agentes humectantes y dispersantes de acuerdo con los Ejemplos 1-14.

Ejemplo	Formulaciones de polvos para rociar					
	A	B	C	D	E	
10	1	8,0/8,0	2,5/1,5	5,5/4,5	-	-
	2	1,0/0,5	0,5/0,0	1,0/0,5	-	-
	3	2,5/2,0	1,5/0,5	2,5/1,5	-	-
	4	3,5/3,0	2,0/0,5	2,5/1,0	5,0/5,0	3,5/2,5
	5	4,0/3,0	1,5/0,5	2,0/1,0	6,5/6,0	4,0/3,0
15	6	2,5/2,0	2,0/0,5	2,5/1,5	8,0/7,0	5,0/4,5
	7	2,5/1,0	1,0/0,0	2,0/0,0	2,5/1,5	2,5/2,0
	8	2,0/1,5	1,5/1,0	2,5/0,5	4,5/2,0	2,5/1,5
	9	4,0/3,0	2,0/1,0	2,0/0,5	3,5/3,0	3,5/3,0
	10	4,0/3,0	2,5/1,0	2,0/0,5	-	-
20	11	6,5/5,5	3,5/2,0	4,0/3,0	-	-
	12	3,0/1,5	2,0/1,0	4,0/3,0	-	-
	13	2,0/2,0	2,0/1,5	2,0/1,5	1,0/1,0	1,0/0,5
	14	6,5/5,0	5,0/4,0	3,5/3,0	10,0/10,0	8,0/7,0



31 EN

Tabla IV

Capacidad humectante y dispersante de semiésteres de ácido sulfúrico de 1-núcleo-alcochilfenoles oxetilados en formulaciones de polvo para rociar.

Formulación de polvo para rociar	Capacidad de suspensión en %			Capacidad de humedad-climático en segundos			Espuma R + M (típicamente/después de 5 minutos)		
	15	16	17	15	16	17	15	16	17
A	87	83	19	20	12	10	3,0/2,5	12,0/12,0	13,0/12,0
B	69	84	22	15	12	17	2,5/1,5	8,5/6,5	11,0/4,0
C	47	71	15	10	14	8	3,0/2,5	14,5/13,5	18,0/17,0



La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Suiza, el 18 de Enero de 1972, bajo el Nº 720/72, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

REIVINDICACIONES

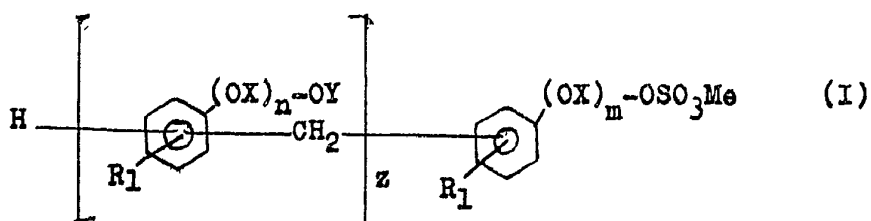
10

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15

1ª.- Procedimiento para la preparación de semiésteres de ácido sulfúrico de alcoholfenoles oxalcoholados de varios núcleos de la fórmula I

20

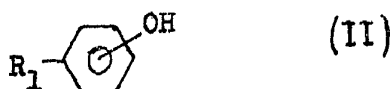


25

en la que -(OX)- significa radicales oxalcoholeno de 2 a 3 átomos de carbono en la cadena alcoholeno, R₁ significa un radical alcoholeno saturado de cadena recta o ramificada



con 1 a 14 átomos de carbono, Y significa hidrógeno o el radical SO_3Me , Me significa hidrógeno, el ión amonio, un ión de metal alcalino o un equivalente de un ión de metal alcalino-térreo, y n y m representan números de 2 a 25 y z representa números de 1 a 9, caracterizado porque se condensan monoalcohilfenoles de la fórmula II



10

en la que R_1 posee los significados arriba citados, con formaldehído en la proporción molar de 2:1 hasta 10:9 en presencia de catalizadores ácidos para formar resinas de novolaca polinucleares, se hacen reaccionar éstas en presencia de catalizadores alcalinos con 2-25 moles de óxido de alcoholeno por cada mol de alcoholifenol empleado, y los grupos hidroxilo libres de los oxalcoholatos obtenidos son hechos reaccionar total o parcialmente con agentes de sulfatación para formar los semiésteres de ácido sulfúrico y eventualmente en fase acuosa para formar las sales de metal alcalino, de metal alcalino-térreo o de amonio de los semiésteres de ácido sulfúrico de la fórmula I.

20
25
2°.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se hacen reaccionar por adición con las resinas de novolaca 2-15 moles de óxido de alcoholeno por ca-



da mol de monoalcoholfenol empleado.

3ª.- Procedimiento para la preparación de semiésteres de ácido sulfúrico del alcoholfenoles oxalcoholados de varios núcleos.

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

10

Madrid, 8 MAR. 1974
Alberto de Eizaburu
P.A. For Podes. *Alte*