



AH

ESPAÑA

10 ES	11	12
	477130	
21		13
22	FECHA DE PRESENTACION	
	24-1-79	

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

60 PRIORIDADES:		
61 NUMERO	62 FECHA	63 PAIS
873,025	27-1-78	Estados Unidos
64 FECHA DE PUBLICIDAD	65 CLASIFICACION INTERNACIONAL	66 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08L/A61L	
67 TITULO DE LA INVENCION		
UN METODO DE PREPARACION DE UN YODOFORO.		
68 SOLICITANTE (S)		
TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
135 East 42nd Street - New York, New York 10017 - ESTADOS UNIDOS		
69 INVENTOR (ES)		
Michael Cuscurida y George Phillip Speranza, ambos de nacionalidad estadounidense.		
70 TITULAR (ES)		
71 REPRESENTANTE		
DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU		

**POOR
QUALITY**

1

Esta invención se refiere a compuestos de yodo especialmente útiles como bactericidas.

5

Son muy conocidos los compuestos que contienen grupos yodo que son útiles como bactericidas; véanse, por ejemplo, las patentes estadounidenses 3.984.341, 3.285.816 y 3.326.806 y la patente británica nº 1.666.437.

10

Sin embargo, estos compuestos de yodo presentan en muchos casos diversas deficiencias, ya sea en su actividad o a causa de sus propiedades físicas y químicas. Así, por ejemplo, muchos de estos compuestos de yodo, especialmente cuando se emplean en un medio acuoso, crean problemas de formación de espuma y, en algunos casos, su empleo puede ser impedido debido a este evidente inconveniente, incluso aunque sean suficientemente activos.

15

En su aspecto más amplio, esta invención comprende una nueva clase de compuestos yodóforos, preparados por reacción de un poliéter-policarbonato y un compuesto que proporciona yodo. De acuerdo con la invención, el poliéter-policarbonato se prepara por reacción de un compuesto hidroxilado orgánico que actúa como iniciador, con un óxido de alquileo y dióxido de carbono, seguido de reacción del poliéter-policarbonato así formado con yodo.

20

25

Con más detalle, la práctica de esta invención se refiere a compuestos yodóforos preparados por reacción de un poliéter-policarbonato y yodo, donde el poliéter-policarbonato se prepara mediante reacción de un compuesto hidroxilado orgánico, que actúa como iniciador, preferiblemente de uno a ocho grupos hidroxilo, con óxido de alquileo y óxido de carbono. Como se verá más tarde, el iniciador hidroxilado orgánico puede a su vez contener ya diversos grupos éter junto

30

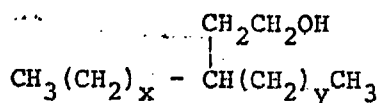
1 con uno o más grupos hidroxilo. Se prefiere en gran medida que
el iniciador hidroxilado reaccione con el óxido de alquileo
y el dióxido de carbono simultáneamente, para formar el poli-
liéster-policarbonato.

5 Como ejemplos ilustrativos de compuestos hidroxilados
de partida adecuados para uso en la producción de los compues-
tos yodóforos, podemos mencionar el alcohol metílico, alcohol
etílico, alcohol propílico, alcohol isopropílico, alcohol bu-
tílico, alcohol amílico, alcohol hexílico, alcohol octílico,
10 alcohol decílico, alcohol laurílico, alcohol alílico, alcohol
oleílico, alcohol tridecílico, alcohol estearílico, ricinolea-
to de metilo, lactato de etilo, diglicéridos, monoésteres de
glicoles, fenoles, fenoles sustituidos, condensados de óxido
de alquileo de estos compuestos hidroxilados, etilenglicol,
15 propilenglicol, butilenglicol-2,3, butilenglicol-1,3, butilen-
glicol-1,4, 2-metilpentanodiol-2,4, 2-etilhexanodiol-1,3,
hexametilenglicol, estirenglicol, N-fenildietanolamina, cate-
col, resorcinol, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, p,p'-dihidro-
xibifenilo y decametilenglicol; poliéster-glicoles como poli-
20 etilenglicoles, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilen-
glicol y polietilenglicoles de peso molecular 200-2000, poli-
propilenglicoles, dipropilenglicol, tripropilenglicol y poli-
propilenglicol de peso molecular 400-2000, monoésteres de com-
puestos trihidroxilados como gliceril- α -alil-éter, gliceril-
25 α -fenil-éter y gliceril- α -isopropil-éter; hidroxiiésteres como
el éster preparado a partir de un mol de un ácido dibásico y
2 moles de un glicol o poliglicol, un poliéster preparado de
manera que la relación molar de glicol o poliglicol a ácido
dibásico esté comprendida entre 2 y 1, un éster preparado a
30 partir de un mol de un ácido dímero y 2 moles de un glicol o

1 poliglicol; un éster preparado a partir de un hidroxiaácido
y un glicol o poliglicol de manera que la relación molar de
glicol o poliglicol a hidroxiaácido esté comprendida entre
0,5 y 1 y un éster preparado a partir de un mol de un com-
5 puesto trihidroxilado y un mol de un ácido monobásico, tal
como el monoglicérido del ácido eleosteárico; compuestos
trihidroxilados como glicerina, trietanolamina, pirogalol o
floroglucinol; condensados de óxidos de alquileo de glice-
rina, trietanolamina, pirogalol o floroglucinol; monoésteres
10 de compuestos polihidroxilados como pentaeritritol; ésteres
preparados a partir de hidroxiaácidos y un compuesto trihi-
droxilado, de manera que la relación molar de este último al
primero esté comprendida entre 0,33 y 1, tal como trirricino-
leato de glicerina; ésteres preparados a partir de un mol
15 de un ácido monobásico y un mol de compuestos tetrahidroxila-
dos como pentaeritritol, condensados de óxido de alquileo
de pentaeritritol; ésteres preparados a partir de un mol de
un ácido dibásico y 2 moles de un compuesto trihidroxilado;
compuestos pentahidroxilados como arabitól o xilitól y com-
20 puestos hexahidroxilados como sorbitól, dulcitol o manitol.

Otros alcoholes que pueden utilizarse son los llamados
alcoholes Oxo obtenidos en el procedimiento oxo, alcoholes
vinilidénicos, alcoholes lineales primarios del tipo Ziegler
preparados a partir de mezclas de trialquil-aluminio obteni-
25 das por polimerización de etileno, posterior oxidación e hi-
drólisis de los alcóxidos de aluminio resultantes, como se
describe en la patente estadounidense 3.598.747, y otros
alcoholes de este tipo. Los alcoholes vinilidénicos típicos
están descritos en la patente estadounidense 3.952.068 y
30 tienen la siguiente estructura general;

1

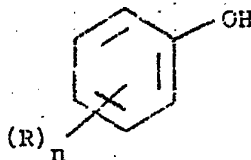


donde, individualmente, x e y son números de 1 a 15 y la suma de x e y está comprendida entre 6 y 16.

5

Como se ha indicado antes, también pueden emplearse aquí los fenoles y los alquifencles. Así, por ejemplo, son reactivos fenólicos ilustrativos el nonilfenol, el dinonilfenol y el cresol. Son especialmente preferidos los compuestos alquifenólicos de fórmula:

10



15

donde R es un grupo alquilo de 6 a 20 átomos de carbono o un grupo de la misma longitud de cadena sustituido con halógeno, nitro o hidroxialquilo y n es 1, 2 o 3. En el caso más típico, R en la fórmula anterior es un grupo alquilo C_8-12 .

20

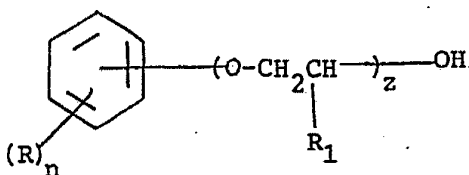
Una clase especialmente útil de alcoholes reactivos son los preparados por alcoxilación de cualquiera de los alcoholes antes citados u otros. Así, los compuestos anteriores pueden hacerse reaccionar con óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno u óxidos de alquilenos superiores de hasta 18 átomos de carbono o mezclas de los mismos. Cuando se emplea una mezcla de óxidos, pueden agregarse al compuesto hidroxilado o polihidroxilado consecutivamente para formar compuestos poliéter-poliolés de bloque o pueden mezclarse y hacerse reaccionar simultáneamente para formar una cadena oxialquilénica estadística o heterérica. La reacción de un óxido de alquileno y un compuesto hidroxilado o polihidroxilado es muy conocida por los expertos en este campo y

25

30

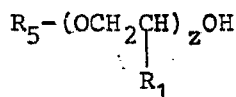
1 la reacción catalizada por bases ha sido especialmente des-
crita en las patentes estadounidenses 3.655.590, 3.535.307 y
3.194.773. Si los dioles, trioles, tetroles y sus mezclas
son alcoxilados, pueden obtenerse poliéter-polioles con un
5 peso molecular de 500 a 10.000. Estos poliéter-polioles son
muy conocidos y pueden prepararse por cualquier procedimien-
to conocido como, por ejemplo, los procedimientos descritos
en la Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 7, págs.
257-262, publicada por Interscience Publishers, Inc.

10 Una clase muy preferida de reactivos hidroxilados son
los compuestos de fórmula:



20 donde R es un grupo alquilo C_1-C_{22} y n es 1, 2 o 3; R_1 es
hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 18 átomos de carbono y
z es 1 a 40, preferiblemente 1 a 15 y todavía mejor 4 a 12.
Preferiblemente R_1 es hidrógeno o metilo y en el caso más
preferido R es C_8-C_{12} .

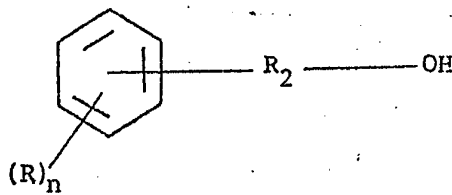
Otra clase muy preferida de compuestos iniciadores hi-
droxilados orgánicos es la de fórmula:



30 donde R_5 es un grupo alquilo o alquenoilo C_6-C_{22} de cadena
lineal o ramificada y R_1 y z tiene el significado dado ante-
riormente.

Todavía otros alcoholes son los aralcanoles, contien-
do preferiblemente un total de 7 a 28 átomos de carbono. Es-
tos pueden ser representados por la fórmula:

1



5

donde R_2 es un grupo alquileno de 1 a 22 átomos de carbono, R es un grupo alquilo C_1-C_{22} y n es 1, 2 o 3. Los poliéter-derivados de estos compuestos también pueden prepararse por alcoxilación adecuada.

10

El poliéter-policarbonato que se utiliza para reaccionar con el compuesto de yodo o con el compuesto que libera yodo puede prepararse mediante una amplia variedad de técnicas conocidas en este campo. Una técnica especialmente preferida es proporcionar uno o más de los compuestos iniciadores hidroxilados que acabamos de mencionar y hacer reaccionar dicho compuesto con un óxido de alquileno y dióxido de carbono de forma simultánea. El óxido de alquileno reaccionante habitualmente contiene de 1 a 18 átomos de carbono y preferiblemente es óxido de etileno, óxido de propileno o una mezcla de óxido de etileno/óxido de propileno. La relación molar de óxido de alquileno a dióxido de carbono utilizada es en el mejor de los casos de 8:1 a 1:1. La relación molar de óxido de alquileno más dióxido de carbono a iniciador puede variar también dentro de amplios límites. Habitualmente, esta relación molar oscila entre 5:1 y 30:1.

15

20

25

La reacción de dióxido de carbono y óxido de alquileno con el iniciador hidroxilado es adaptable a procesos continuos y discontinuos, para producir los policarbonatos solubles en agua útiles en la preparación de los compuestos yodóforos.

30

Los siguientes ejemplos ilustran diversos compuestos yodóforos típicos de la invención y su forma de preparación.

1 Naturalmente, se sobreentiende que estos ejemplos son simple-
mente ilustrativos y que la invención no se limita a los
mismos.

EJEMPLO 1

5 Este ejemplo ilustrará la preparación de un poliéster-
policarbonato útil en esta invención.

10 En un autoclave agitado de 3 litros de capacidad, se
introducen 748 g del aducto de 12 moles de óxido de etileno
y nonilfenol y 4,5 g de estannato potásico. Después se intro-
ducen a presión en el autoclave 845 g de óxido de etileno
y 211 g de dióxido de carbono y se calienta a 175°C durante
6 horas. La presión alcanza un máximo de 9,06 mPa (1300 psig)
y se equilibra a 0,54 mPa (65 psig). El producto se neutra-
liza después con 18 g de un silicato magnésico sintético,
15 se rectifica y se filtra. El producto acabado (1482 g) es un
líquido viscoso amarillo pálido, soluble en agua, con las
siguientes propiedades:

Indice de hidroxilo, mg KOH/g	53,2
Agua, % en peso	0,02
20 Viscosidad, cs	
38°C	967
99°C	63,8
Tensión superficial (dinas.cm)	
1 %	38,2
25 0,1 %	38,1
0,01 %	38,1

EJEMPLO 2

30 Este ejemplo ilustra la preparación de un policarbona-
to-poliéster a partir del aducto de 3 moles de óxido de etile-
no de un alcohol C₁₂-C₁₃.

1 En un autoclave agitado de 10 litros se introducen
800 g del alcohol y 10,3 g de estannato potásico. Después
se introducen a presión en el reactor 2640 g de óxido de
5 etileno y 660 g de dióxido de carbono. La mezcla de reacción
se calienta a 175-202°C durante 4,75 horas. La presión alcan-
za un máximo de 10,61 mPa (1525 psig) y se equilibra a
0,72 mPa (95 psig). Después el producto se neutraliza con
41,2 g de silicato magnésico sintético, se rectifica a va-
cío para separar las sustancias volátiles y se filtra. El
10 producto acabado (3459 g) tiene las siguientes propiedades:

Indice de acidez, mg KOH/g	0,056
Indice de hidroxilo, mg KOH/g	55,9
Agua, % en peso	0,046
pH en isopropanol-agua 10:6	7,4
15 Viscosidad, cs	
38°C	567
99°C	46
Indice de saponificación, mg KOH/g	203,8
Contenido en dióxido de carbono, % en peso	16
20 Tensión superficial (dinas/cm)	
1 %	29,5
0,1 %	30,6
0,01 %	33,2

EJEMPLO 3

25 Este ejemplo ilustra la preparación de un yodóforo por
reacción de yodo con el poliéter-policarbonato del Ejemplo 1.

 En un matraz de 3 bocas y 500 ml de capacidad, provis-
to de agitador, termómetro, refrigerante y purga de nitróge-
no, se introducen 225 g del policarbonato-poliéter preparado
30 por reacción del aducto de 12 moles de óxido de etileno de

1 nonilfenol con óxido de etileno y dióxido de carbono. Mante-
niendo la purga de nitrógeno, el policarbonato-poliéter se
calienta a 68°C y se agregan 75 g de cristales de yodo a lo
5 largo de un período de 20 minutos. Después la mezcla de reac-
ción se calienta a 68-78°C durante 2 horas. El producto re-
sultante es un líquido viscoso homogéneo de oscuro color de
yodo. Al cabo de 8 meses de almacenamiento en vidrio, el pro-
ducto se filtra a través de un filtro de vidrio y se valora
el yodo disponible empleando una valoración con tiosulfato
10 sódico.

<u>Análisis</u>	<u>Porcentaje</u>
Yodo total	25
Yodo disponible	16,2
Disponible/total, %	64,8

15 EJEMPLO 4

Siguiendo el procedimiento general del Ejemplo 3, se
prepara un yodóforo por reacción de 75 g de yodo con 225 g
del poliéter-policarbonato del Ejemplo 2. El producto tiene
20 las siguientes propiedades después de permanecer en reposo
durante la noche.

<u>Análisis</u>	<u>Porcentaje</u>
Yodo total	25
Yodo disponible	19,6
Disponible/total, %	78,4

25 EJEMPLO 5

Este ejemplo pone de manifiesto que la altura de la
espuma formada, determinada mediante el ensayo de Ross Miles,
en el caso de los yodóforos a base del policarbonato-poliéter
de esta invención, es considerablemente menor que la de los
30 basados en los portadores de la técnica anterior, tales como

1

el aducto de 12 moles de óxido de etileno de nonilfenol.

5

Compuesto de policar bonato-poliéster	Altura de la espuma Ross Miles (0,1 % - 50°C)	
	Inicial	5 minutos
Ejemplo 1	42	18
Ejemplo 2	50	25
Aducto de 12 moles de óxido de etileno de nonilfenol	107	55

10

Los compuestos de esta invención son útiles como agentes microbiocidas. El término "agente microbiocida" designa a una sustancia química que ejerce una acción destructora y/o inhibidora de estos microorganismos como, por ejemplo, bacterias, hongos, algas, protozoos y similares. Así, por ejemplo, los compuestos de esta invención pueden ser útiles para inhibir y controlar el crecimiento y reproducción de microorganismos en aguas acuosas recirculantes y procesos industriales. Por ejemplo, los compuestos yodóforos pueden utilizarse como agentes de control biológico en los sistemas acuosos de las fábricas de papel, para evitar la acumulación de lodos microbiológicos debida a la acumulación de microorganismos. Análogamente, los microbiocidas de esta invención pueden utilizarse para tratar los sistemas industriales de refrigeración por agua. De forma similar, pueden emplearse eficazmente para reducir y/o inhibir el crecimiento de los microorganismos en el equipo acondicionador de aire, en los motores de combustión interna, en la recuperación secundaria de petróleo en el procedimiento conocido como inundación con agua, en los pozos de agua y en sistemas fluidos industriales análogamente relacionados.

15

20

25

30

Los microbiocidas también pueden utilizarse para controlar los organismos dañinos en condiciones ambientales di-

1 ferentes de las acuosas. Así, los yodóforos de esta inven-
ción pueden utilizarse como antisépticos, desinfectantes,
fumigantes, fungistatos, fungicidas, preservativos, esterili-
zantes químicos y físicos y agentes pasteurizantes. Los com-
5 puestos también pueden utilizarse como insecticidas.

Los microbiocidas pueden emplearse específicamente pa-
ra tratar los fluidos hidrocarbonados que contienen pequeñas
cantidades de líquidos acuosos. Aunque en la mayoría de los
casos los fluidos hidrocarbonados puros no son apreciablemen-
10 te susceptibles al ataque bacteriano o fúngico, los fluidos
que contienen incluso solo 10 ppm de agua son propensos al
ataque ya que la fase acuosa se convierte en un excelente
medio ambiente para los microbios. Así, los microbiocidas de
la invención pueden agregarse a los fuel-oils, combustibles
15 de aviones de reacción y gasolina para evitar la formación
de lodos en el fluido hidrocarbonado y la producción de áci-
dos corrosivos. Más específicamente, los compuestos de esta
invención pueden agregarse a los grandes tanques de almacena-
miento, a los tambores de almacenamiento, a la tubería que
20 conduce desde la última operación de refinado de un fluido pe-
trolífero hasta cualquier área de almacenamiento o transferen-
cia que contenga un producto de petróleo acabado. Así, median-
te la adición de los compuestos yodóforos de esta invención
se proporciona protección al producto hidrocarbonado, espe-
cialmente contra las bacterias y hongos.

Finalmente, los compuestos aquí descritos pueden utili-
zarse para evitar la inhibición del deterioro químico de las
sustancias orgánicas debido al ataque microbiano estático.
Así, los compuestos yodóforos de la invención pueden utilizar-
30 se como preservativos para proteger los hidratos de carbono,

1 las proteínas y otras sustancias orgánicas sintéticas contra
este ataque microbiano. Entre los diversos aditivos útiles
en la industria del papel y en otras industrias relacionadas,
5 que pueden ser estabilizados contra el ataque químico degra-
dante del microorganismo mediante la adición de los compues-
tos de esta invención, podemos citar el almidón, dexcrina,
glucosa, caseína, proteína de soja, colas animales y de pes-
cado, carboximetilcelulosa sódica, copolímeros de poli(cloru-
ro de vinilo)-butadieno, látex de poli(acetato de vinilo) y
10 acrilatos.

Como se ha indicado anteriormente, los compuestos yodó-
foros de esta invención son especialmente útiles en el tra-
tamiento de las soluciones acuosas contra el ataque microbia-
no, debido a su propiedad de formar poca espuma.

15 En resumen, la Patente de Invención que se solicita de-
berá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

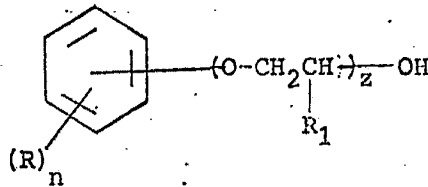
1. Un método de preparación de un yodóforo, caracteri-
zado por hacer reaccionar un compuesto que proporciona yodo
20 con un poliéter-policarbonato preparado por reacción de un
compuesto hidroxilado orgánico que actúa como iniciador, óxi-
do de alquileo y dióxido de carbono.

2. Un método según la Reivindicación 1, caracterizado
25 porque el compuesto que proporciona yodo es el propio yodo.

3. Un método según las Reivindicaciones 1 o 2, carac-
terizado porque el óxido de alquileo y el dióxido de carbono
se hacen reaccionar simultáneamente con el compuesto hidro-
xilado.

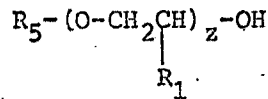
30 4. Un método según las Reivindicaciones 1 a 3, caracte-
rizado porque el compuesto hidroxilado orgánico es de fór-

1 mula:



donde R es alquilo C₁-C₂₂, n es 1, 2 o 3, R₁ es H o CH₃ y z es 1-40.

10 5. Un método según las Reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el compuesto hidroxilado orgánico es de fórmula:



donde R₅ es un grupo alquilo o alquenido C₆-C₂₂ lineal o ramificado, R₁ es H o CH₃ y z es 1-40.

15 6. Un método según las Reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la relación molar de óxido de alquileno más dióxido de carbono a iniciador es de 5:1 a 30:1.

20 7. Un método según las Reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la relación molar de óxido de alquileno a dióxido de carbono es de 8:1 a 1:1.

25 8. Un método según las Reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el óxido de alquileno es óxido de etileno, óxido de propileno o una mezcla de óxido de etileno/óxido de propileno.

9. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita
UN METODO DE PREPARACION DE UN YODOFORO.

30

