

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 458 492**

51 Int. Cl.:

C07C 39/235 (2006.01)

C07C 39/44 (2006.01)

C07C 37/88 (2006.01)

A01N 31/08 (2006.01)

A01N 31/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.04.2001 E 01943291 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.01.2014 EP 1283822**

54 Título: **Formulación con bajo punto de fusión que contiene fenolatos**

30 Prioridad:

12.05.2000 DE 10023458

02.06.2000 DE 10027588

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

05.05.2014

73 Titular/es:

OMYA DEVELOPMENT AG (100.0%)

BASLERSTRASSE 42

4665 OFTRINGEN, CH

72 Inventor/es:

BURI, MATTHIAS y

SCHWARZENTRUBER, PATRICK

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 458 492 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Formulación con bajo punto de fusión que contiene fenolatos

La invención se refiere a una formulación líquida acuosa que contiene fenolatos con un punto de solidificación inferior o igual a menos 10 ° C, un método para su producción, una suspensión o dispersión acuosa que contiene la formulación así como diferentes aplicaciones industriales de la formulación.

Las formulaciones con derivados de fenol tienen deficiencias especialmente en el empleo como agentes conservantes en el ámbito industrial, como en pastas de pigmentos altamente concentradas. Las sales de fenol, fenoles sustituidos con alquilo y arilo, fenoles halogenados así como cresoles y cresoles halogenados son conocidos como fungicidas y bactericidas en el ámbito de la protección y curación. La mayoría de formulaciones de estos fenolatos son muy alcalinas, como formulaciones de sales alcalinas solubles en agua para la aplicación posterior y afectan por ello negativamente el producto que va a ser protegido o tienen un punto de congelación de 0 ° C o sólo poco inferior a 0 ° C o presentan separación por cristalización a baja temperatura y elevadas concentraciones especialmente por inoculación con cristales inoculados o contienen grandes cantidades de solventes orgánicos o elevadas cantidades de exceso de lejía alcalina.

En especial, el o-fenilfenolato de sodio así como o-fenilfenolato de potasio son conocidos como fungicidas para la madera, pero también como agentes conservantes para pastas de pigmentos. El o-fenilfenolato de sodio y o-fenilfenolato de potasio son obtenibles en forma de polvo. Además, el o-fenilfenolato de sodio está en el mercado como solución en soda cáustica al 25 % en peso y como emulsión al 35 - 38 % en peso, mediante el empleo de elevadas cantidades de emulsificantes para su estabilización. El o-fenilfenolato de potasio está en el mercado como una solución en hidróxido de potasio al 35 - 39 % en peso con 38 % en peso de o-fenilfenolato de potasio y 6 - 10 % en peso de hidróxido de potasio en agua.

En la DE 198 59 136.5 se describen recientemente también formas parcialmente neutralizadas de o-fenilfenol /o-fenilfenolato alcalino en agua y elevadas cantidades de solvente orgánico, como glicoles y alcoholes aromáticos. Así mismo en la DE 42 022 051 A1 se describen formas líquidas altamente concentradas de la serie de los derivados de fenol. Estos están presentes sin embargo en la forma no neutralizada, poseen un punto de fusión superior a + 15 ° C y no son solubles en agua.

En grandes cantidades, el o-fenilfenolato de sodio en forma de polvo no es fácil de manipular. Claramente se prefieren las formulaciones líquidas.

El o-fenilfenolato de sodio acuoso al 25% en peso causa elevados costos de transporte y almacenamiento. Debido a la muy baja solubilidad no pueden alcanzarse elevadas concentraciones. También a una concentración de tan sólo 25 % el producto ya tiende a presentar separación por cristalización a temperatura ambiente. A temperaturas por debajo de 0 ° C él presenta separación espontáneamente por cristalización. El o-fenilfenolato de potasio al 35 - 39 % en peso con un elevado exceso de hidróxido de potasio es muy corrosivo y tiene un valor de pH muy superior a 12. Para prevenir una cristalización a menos 10 ° C, es necesario un exceso de hasta 30% de hidróxido de potasio. En la adición, este elevado valor de pH y la elevada concentración de iones conduce a una pasta acuosa de pigmento con elevado contenido de materia sólida, especialmente a una concentración de > 50 % en volumen de materia sólida, a la formación de aglomerados en la pasta de pigmento y a un cambio en el valor de pH en el producto final.

Los fenolatos parcialmente neutralizados descritos en la DE 198 59 136.5, disueltos en agua y glicoles, por insuficiente cizallamiento durante la incorporación por agitación tienden a la formación de aglomerados, separación de la pasta acuosa de pigmento de la solución parcialmente neutralizada de fenolato y a la flotación de la misma sobre la superficie de la pasta. Por ello, la conservación no es óptima, y puede presentarse deposición de fenolatos en las tuberías. Además, para muchas aplicaciones no se desea la elevada fracción de solventes orgánicos, en el rango de 20 - 90 % en peso.

El empleo de o-fenilfenolato de sodio emulsificado en pastas de pigmento con elevado contenido de materia sólida es riesgoso, puesto que el emulsificante de la dispersión de pigmento pierde estabilidad y tiende a la formación de espuma. Además, el punto de congelación de la mayoría de las soluciones acuosas de sales y emulsiones acuosas de o-fenilfenol está en 0 ° C, o no muy por debajo. Sólo el o-fenilfenolato de potasio con un fuerte exceso de KOH tiene un punto de congelación de menos 15 ° C. Sin embargo, este compuesto exhibe el riesgo de la modificación de las propiedades de la pasta de pigmento, como formación de aglomerados y elevación del pH. Durante el invierno en el norte de Europa, por ejemplo en Noruega, y en Norteamérica y Canadá es imposible transportar líquidos acuosos con un punto de solidificación en el punto de congelación, sin el riesgo de que se congelen, cuando no se instala ningún calentamiento en el recipiente de transporte. Existe el mismo problema en el almacenamiento. Además, desde el punto de vista económico y ecológico, y no aceptado por la industria, es irracional transportar soluciones con tales concentraciones bajas sobre distancias grandes.

La GB 804 257 describe fenolatos e inhibidores de cristalización. La solubilidad máxima de pentaclorofenolato de Na en alcohol etílico acuoso al 10% es de sólo 27.3 % en peso.

5 Es un objetivo de la invención poner a disposición una formulación líquida de fenolatos, que exhibe un punto de congelación o bien un punto de solidificación de menos o igual a -10°C y cuyo sistema de solvente contiene agua en una proporción predominante.

De acuerdo con la invención, este objetivo es logrado mediante la formulación líquida acuosa que contiene fenolatos, caracterizada en detalle en la reivindicación 1, la cual exhibe un punto de solidificación de menos o igual a -10°C . La formulación descrita aquí exhibe los siguientes componentes:

a) 50-80 % en peso de uno o varios fenolatos;

10 b) 0,1-10 % en peso de por lo menos un inhibidor de cristalización elegido de entre uno o varios compuestos alifáticos de glicol como etilenglicol, monopropilenglicol y/o dietilenglicol, y/o bencilalcohol, 2-feniletan-1-ol, 3-fenilpropan-1-ol y/o 1-fenilpropan-2-ol; y en cada caso la diferencia hasta 100 % en peso es el exceso alcalino de 0.03-0.15 mol/mol y agua.

15 De las reivindicaciones abajo, las reivindicaciones subordinadas así como de la descripción subsiguiente surgen formas preferidas de operar de la invención.

20 La formulación acorde con la invención se distingue porque ella contiene fenolatos en forma concentrada de 50 - 80 % en peso, referida a la totalidad de la formulación. Se entiende por fenolatos sales de los fenoles, que se disuelven en agua con reacción alcalina. Fenoles es la denominación de grupo para hidroxicompuestos aromáticos, en los cuales el grupo hidroxilo está unido directamente al núcleo benceno. Son ejemplos de fenoles el fenol en sí mismo y fenoles sustituidos una o varias veces con sustituyentes alifáticos y/o aromáticos. Aquí son ejemplos nuevamente o-fenilfenol; cresoles y resorcinol. En la presente formulación de los fenoles y sus derivados están presentes en forma completamente neutralizada como sales, es decir como fenolatos.

25 Además, el contenido de fenolato en la formulación acorde con la invención está preferiblemente por encima de 40% en peso, calculado como fenol o el correspondiente derivado de fenol. La solución de fenolato, preferiblemente o-fenilfenolato, es neutralizada preferiblemente hasta 103 - 115 % molar respecto al fenolato, preferiblemente con hidróxidos alcalinos. Esto significa que a la solución de fenolato se añade por mol de fenolato 1,03 - 1,15 mol de sustancia alcalina, preferiblemente hidróxido alcalino. En particular, para la neutralización se emplea preferiblemente 105 % molar de KOH, referido al contenido de fenolato.

30 Los fenolatos empleados de acuerdo con la invención desarrollan un efecto microbicida y actúan con ello como agentes conservantes. Debido a esas propiedades, las formulaciones acordes con la invención pueden servir tanto para el empleo protector como también para el efecto curativo.

35 Los fenolatos preferidos son fenolatos sustituidos una o varias veces con sustituyentes alifáticos y/o aromáticos. Son ejemplos de tales derivados que pueden ser útiles de acuerdo con la invención los o-fenilfenolatos, fenolatos halogenados, sales de cresoles, sales de cresoles halogenados y sales de resorcinol o sus mezclas. Son ejemplos de sales de los cresoles las sales de cresoles halogenados, en particular sales de cresoles clorados, sales de o-, m- y p-cresol, sales de isopropil-o-cresol, sales de 4-isopropil-m-cresol. Un ejemplo para una sal de resorcinol que puede ser utilizada es una sal del 4-n-hexilresorcinol.

40 Los fenolatos están presentes en una cantidad de 50-80 % en peso, donde evidentemente se incluyen todos los rangos entre 50 y 80 % en peso de la invención. Son rangos preferidos 50-75 % en peso, 55 - 75 % en peso, 55 - 70 % en peso, 60 - 70 % en peso, 60 - 65 % en peso, 62-67 % en peso y de modo particular preferiblemente 65 % en peso, referidos en cada caso a la totalidad de la formulación.

En una forma preferida de operar de la invención, la solución de fenolato ha sido neutralizada con hidróxidos alcalinos, de modo que los fenolatos están presentes preferiblemente como sal de potasio, sal de potasio y sodio y/o sal de potasio y litio. En particular preferiblemente los fenolatos están presentes como sal de potasio.

45 El sistema de solventes para los fenolatos contiene preferiblemente un exceso de 0,03 - 0,15 de mol de hidróxidos alcalinos. Por mol de fenolato se emplean para la neutralización preferiblemente 1,03 - 1,15, más preferiblemente 1,05 - 1,10 mol de hidróxidos alcalinos. El grado de neutralización con hidróxidos alcalinos, preferiblemente con hidróxido de potasio, referido al fenolato, es de 102 - 115 % molar, preferiblemente 103 - 107 % molar, de modo particular preferiblemente 105 % molar.

Para el éxito de la presente invención es determinante el sorprendente y no previsible efecto de pequeñas cantidades de alcoholes, los cuales actúan de manera inesperada como inhibidores de cristalización.

Como inhibidores de cristalización se emplean sustancias orgánicas solubles en agua, preferiblemente alcoholes en cantidades de 0,1 - 10 %, o mezclas de los mismos, por ejemplo en cantidades de 1 a 5 % en peso.

5 Como inhibidores de cristalización se emplean preferiblemente uno o varios compuestos de glicol alifático como etilenglicol, monopropilenglicol y/o dietilenglicol, y/o uno o varios alcoholes alifáticos como metanol, etanol, n-, isopropanol, isómeros del butanol, como 1-butanol y/o del pentanol y/o uno o varios alcoholes aromáticos como bencilalcohol, 2-feniletan-1-ol, 3-fenilpropan-1-ol y/o 1-fenilpropan-2-ol.

10 Referidos a la totalidad de la formulación, los inhibidores de cristalización están presentes en una cantidad de 0,1 - 10 % en peso. Son cantidades preferidas 0,5 - 5,0 % en peso, más preferiblemente 1 - 3 % en peso, referidas a la totalidad de la formulación, donde evidentemente pueden utilizarse también todos los rangos entre 1 y 10 % en peso.

Son ejemplos de alcoholes aromáticos que pueden ser empleados preferiblemente:

Bencilalcohol y/o 2-feniletan-1-ol y/o 3-fenilpropan-1-ol y/o 1-fenilpropanol.

15 Son ejemplos de alcoholes alifáticos monovalentes que pueden ser utilizados preferiblemente:

Metanol, etanol, propanoles, butanoles, pentanoles.

Son ejemplos de glicoles alifáticos que pueden ser empleados preferiblemente:

Etilenglicol, propilenglicol, butanodiolos, pentanodiolos.

20 El contenido de fenolato de la formulación acorde con la invención está, calculado como el fenol o bien derivado del fenol correspondiente, preferiblemente por encima de 40 % en peso. Las soluciones de fenolato, en las cuales se prefiere particularmente o-fenilfenolato, son neutralizadas preferiblemente hasta 103 - 115 % molar respecto al fenolato, preferiblemente con hidróxidos alcalinos, en particular con KOH. En una forma preferida de operar, para la neutralización se emplea 105 % molar de KOH, referido al contenido de fenolato.

25 Aparte de los fenolatos y los inhibidores de cristalización, los cuales totalizan una proporción de 50,1 - 90 % en peso, la formulación acorde con la invención contiene 10 - 49,9 % en peso de agua así como opcionalmente otros componentes como otros agentes que tienen efecto microbicida y/o sustancias que promueven agentes con efecto microbicida.

30 La formulación acorde con la invención es una formulación acuosa, donde el sistema de solventes, el cual tiene una proporción en la formulación de 20 - 50 % en peso, consiste en hasta 90 - 99 % en peso de agua. Los inhibidores de cristalización son parte del sistema de solventes y están presentes en una proporción de 0,1 - 10 % en peso, referida al sistema de solvente. También es posible, dentro de estos límites reemplazar una parte del agua o bien del inhibidor de cristalización por otros componentes, por ejemplo por otros agentes microbicidas y sustancias que promueven agentes microbicidas. Se emplean de modo particularmente preferido como agentes con efecto microbicida: aminas, aminas y/o diaminas primarias y/o secundarias y/o terciarias y/o cuaternarias, preferiblemente aminas grasas y/o diaminas primarias y/o secundarias y/o terciarias y/o cuaternarias, donde uno o varios sustituyentes en el nitrógeno exhiben una longitud de cadena de 10 a 20 átomos de carbono, preferiblemente 10 a 18 átomos de carbono. Son ejemplos de ello dodecilamina, didodecilamina, didodecilmetilamina, cloruro de didodecibencilmetilamonio, o las sustancias cloruro de dicocometilbencilamonio, N - sebo -1,3-diaminopropano. Las aminas grasas y/o aminas primarias y/o secundarias y/o terciarias pueden estar presentes también como sales.

35 40 Como agentes de neutralización para las aminas primarias y/o secundarias y/o terciarias y/o las diaminas pueden emplearse ácidos minerales y/o ácidos orgánicos, donde se emplean preferiblemente ácido fórmico y/o ácido acético. Otro ejemplo de un agente microbicida es el benzoato de tributilestaño. Son ejemplos de sustancias que promueven agentes microbicidas como formadores de complejos, preferiblemente ácido nitrilotriacético, ácido etilendiaminotetraacético, ácido dietilentriaminopentaacético y sus sales alcalinas y opcionalmente uno o varios

45 estabilizantes contra la oxidación como ácido 2-fosfono-1,2,4-butanotricarboxílico, preferiblemente en cantidades de 0,05 - 1,0 % en peso.

En una formulación que contiene 60 - 70 % en peso de fenolato, los inhibidores de cristalización están presentes preferiblemente en una cantidad de 1 - 3 % en peso, referida a la totalidad de la formulación.

Los fenolatos en las formulaciones exhiben un efecto microbicida y con ello actúan como agentes conservantes. Debido a esas propiedades, ellos pueden servir tanto para el empleo protector como también para el empleo curativo. La formulación tiene como ventaja que los fenolatos no se separan espontánea o gradualmente por cristalización o por lo menos lo hacen lentamente de modo que estos no causan desventajas.

- 5 Las formulaciones acordes con la invención exhiben un punto de cristalización o punto de congelación, también por adición de núcleos de cristalización, de por lo menos -10°C . Las modificaciones preferidas de las formulaciones exhiben puntos de cristalización o puntos de congelación de -15°C o incluso -20°C .

Con ello, la formulación se caracteriza también porque ella contiene

a) 50 - 80 % en peso de por lo menos un fenolato y

- 10 b) 20 - 50 % en peso de un sistema de solvente, el cual consiste en 90 - 99,9 % en peso de agua y en 0,1 - 10,0 % en peso de por lo menos un inhibidor de cristalización, donde la fracción de 1,0 - 4,9 % en peso % en peso de esta formulación puede ser reemplazada por otros agentes microbicidas y/u otros componentes.

- 15 Con ello, fue determinante para el éxito de la presente invención la sorprendente y no previsible acción de pequeñas cantidades de alcoholes, que se emplean en una cantidad de 0,1 - 10 % en peso, referida a la totalidad de la formulación y que actúan de manera inesperada como inhibidores de cristalización en esta formulación.

En otras formas de operar de la invención en la formulación están presentes otras sustancias con acción microbicida, por ejemplo compuestos con efecto bactericida y/o efecto fungicida.

- 20 Preferiblemente la formulación acorde con la invención no contiene emulsificantes, agentes humectantes activos a los aniones, activos a los cationes, no ionógenos, como laurilsulfato, nonilfenoles, etoxilatos, aminas grasas, puesto que estos pueden perturbar las suspensiones de dispersiones que van a ser conservadas de minerales, materiales de relleno, pigmentos y agentes ligantes orgánicos naturales o sintéticos y sus mezclas, de lo cual ellas pierden estabilidad, favorecen una formación de espuma y/o pueden conducir a separaciones.

- 25 Aparte del fenolato, las formulaciones acordes con la invención contienen como componentes orgánicos de solvente preferiblemente como máximo 1-10 % en peso, más preferiblemente 1-5 % en peso, así mismo preferiblemente 1-3 % en peso de componentes orgánicos de solvente. Componentes orgánicos del solvente se refiere aquí a los inhibidores de cristalización incluyendo los componentes presentes además opcionalmente como agentes con efecto microbicida y/o sustancias que promueven agentes con efecto microbicida.

- 30 La producción de la formulación acorde con la invención puede ser hecha por el experto sin escritos de invenciones, debido a su conocimiento técnico. Por ejemplo para la producción de la formulación de la presente invención, se colocan en un recipiente agua, el agente neutralizante y el inhibidor de cristalización y eventualmente otras sustancias y se disuelve el fenol por agitación y eventualmente calentamiento:

Básicamente el orden de adición es el mismo. Sin embargo puede ocurrir una intolerancia transitoria, la cual conduce a una precipitación temporal de sustancias. Por ello, preferiblemente se colocan el agua y el agente neutralizante y se disuelven en ellos los compuestos de fenol y a continuación se añade el inhibidor de cristalización.

- 35 De modo sorprendente e inesperado surgió, que soluciones de fenolato o bien de sales de fenol y sus derivados, por ejemplo o-fenilfenolato o sales de los cresoles, dotadas con soluciones de fenolato completamente neutralizadas con hidróxidos alcalinos, preferiblemente neutralizadas hasta 103 - 115 % molar y con 0,1 - 10 % en peso de alcoholes como inhibidores de cristalización, referidos a la totalidad de la formulación, con elevado contenido de materia seca superior a 50% en peso de fenolatos y muy bajas temperaturas de por ejemplo -20°C , tampoco presentan separación por cristalización por adición repetida de formadores de núcleo como o-fenilfenol sólido, las soluciones permanecen estables por meses, y se establece una formación de coloración marrón más leve que la de por ejemplo las soluciones acuosas corrientes de sales alcalinas del o-fenilfenol y el punto de congelación es óptimo para el objetivo fijado. En contraste con ello, las mismas formulaciones de fenolatos sorprendentemente a por ejemplo tan sólo 40 % en peso de fenolatos a -20°C no son estables a la cristalización y espontáneamente se convierten en sólidas.
- 40
- 45

- La formulación acorde con la invención es empleada, como es evidente también a partir de los ejemplos adjuntos, preferiblemente como agente conservante, muy preferiblemente para conservación de suspensiones o dispersiones acuosas de minerales, materiales de relleno, pigmentos y agentes ligantes orgánicos naturales o sintéticos y sus mezclas. Pueden manipularse suspensiones o dispersiones con contenidos de sólidos superiores a 40 % en peso, preferiblemente superiores a 60 % en peso y más preferiblemente superiores a 70 % en peso, sin que se presente separación por cristalización de los fenolatos con la formulación de la invención también a temperaturas de $< -10^{\circ}\text{C}$
- 50

5 C. Además puede ser utilizada para la conservación de lubricantes refrigerantes, preferiblemente en la industria del procesamiento de los metales. Las suspensiones o dispersiones acuosas de minerales, materiales de relleno y/o pigmentos que contiene la formulación acorde con la invención son empleadas preferiblemente en los campos de la producción de papel, revestimiento de papel y lacas y colorantes acuosos. La formulación es adecuada tanto para el uso protector como también para el uso curativo.

La suspensión o dispersión acuosa puede además contener uno o varios agentes ligantes orgánicos sintéticos y/o naturales, preferiblemente látex de estirenobutadieno y/o látex de estirenoacrilato, almidones y/o carboximetilcelulosa, que son protegidos del ataque y/o deterioro microbiano.

10 Preferiblemente, la suspensión o dispersión acuosa contiene preferiblemente como minerales y/o materiales de relleno y/o pigmentos, elementos del segundo y/o tercer grupos principales y/o del cuarto grupo principal y/o del cuarto grupo secundario del sistema periódico de elementos, en particular compuestos que contienen calcio y/o silicio y/o aluminio y/o titanio y/o bario y/o pigmentos orgánicos.

15 La suspensión o dispersión acuosa contiene preferiblemente caolín y/o hidróxido de aluminio y/o dióxido de titanio y/o sulfato de bario y/o esferas huecas de poliestireno y/o resina de formaldehído y/o minerales que contienen carbonato de calcio y/o materiales de relleno y/o pigmentos, en particular carbonato de calcio natural y/o carbonato de calcio precipitado y/o mármol y/o tiza y/o dolomita y/o carbonato de calcio que contiene dolomita.

20 Con ello, la invención se refiere también a suspensiones o dispersiones acuosas de minerales y/o materiales de relleno y/o pigmentos y/o agentes ligantes orgánicos naturales o sintéticos y/o lubricantes refrigerantes, que están presentes en la formulación de la presente invención. La fracción de la formulación en la suspensión o dispersión acuosa es preferiblemente de 100 g de formulación/tonelada de material que va a ser conservado a 2500 g formulación/tonelada de material que va a ser protegido.

Así mismo la invención se refiere también al empleo de las formulaciones acordes con la invención como agentes conservantes en una dispersión o suspensión acuosa de minerales y/o materiales de relleno y/o pigmentos y/o agentes ligantes orgánicos naturales o sintéticos y/o lubricantes refrigerantes.

25 En una forma preferida de operar, la formulación acorde con la invención es empleada como agente conservante en la industria del procesamiento de los metales, en la producción de papel, revestimiento de papel, en lacas acuosas y en colorantes.

En otra forma preferida de operar, la formulación acorde con la invención es empleada como agente conservante y/o agente decapante en la industria del procesamiento de la madera y/o en el campo forestal.

30 Otro objetivo de la presente invención se refiere al método para la producción de la formulación acorde con la invención, es decir un método para la producción de una formulación que contiene fenolatos, en la cual se añaden el agua y el agente neutralizante y se disuelven en ellos los compuestos de fenol y se añade a continuación el inhibidor de cristalización.

35 Una forma preferida de operar del método es en la que se añaden el inhibidor de cristalización junto con el agua y el agente neutralizante, a continuación de lo cual se disuelven allí los compuestos de fenol.

Otra forma preferida de operar del método es en la que la temperatura en el proceso de disolución es de 5-80 ° C, preferiblemente 40-60 ° C.

A continuación se aclara en más detalle la invención mediante ejemplos de operación, también en comparación con el estado de la técnica. Sin embargo, la invención no es limitada a estas modalidades suministradas como ejemplo.

40 Comentarios generales a los ejemplos

1.) Recuentos de gérmenes

45 El número de gérmenes es determinado según el método "Determinación de gérmenes aeróbicos mesófilos", Schweizerisches Lebensmittelbuch, capítulo 56, parágrafo 7.01, edición 1985, revisión 1988. Las cepas de bacterias halladas provienen predominantemente de la familia de las Pseudomonadeas (predominantemente Pseudomona aeruginosa); pero también están presentes bacterias gram-positivas y hongos.

2.) MEDICIÓN DE LA VISCOSIDAD DE LA SUSPENSIÓN DE MINERAL- Y/O MATERIALES DE RELLENO Y/O PIGMENTO:

ES 2 458 492 T3

La medición de viscosidad ocurrió en un viscosímetro Brookfield tipo PVF-100 a 100 rpm. Para las mediciones individuales se emplearon las siguientes agujas:

	Aguja	RV 2 40 - 320 mPas
		RV 3 320 - 800 mPas
5		RV 4 800 - 1600 mPas
		RV 5 1600 - 3200 mPas
		RV 6 3200 - 8000 mPas

La medición ocurrió en un vaso de precipitados de vidrio de 400 ml de forma baja.

Durante la medición la temperatura era de 20 ° C. La medición ocurrió después de un tiempo de agitación de 1 min.

- 10 Antes de las verdaderas mediciones se agitaron todas las muestras de manera intensiva por 2 min. (5000 rpm, diámetro del disco de agitación 50 mm).

Este tipo de medición de la viscosidad fue empleado para todos los ejemplos siguientes.

3.) FINURA DE LA SUSPENSIÓN DE MINERAL Y/O MATERIAL DE RELLENO - Y/O PIGMENTO:

- 15 Los rasgos de finura de suspensiones producidas de acuerdo con la invención fueron determinados mediante análisis de sedimentación en el campo gravitacional con el SEDIGRAPH 5100 de la compañía Micromeritics, EEUU.

La medición de las suspensiones estabilizadas con cationes ocurrió en agua destilada. Se realizó la dispersión de las muestras por medio de agitador de velocidad y ultrasonido.

La medición del polvo ocurrió en solución de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 0,1%

- 20 La distribución medida de partículas fue representada sobre un registrador X-Y como curva de suma de traspaso (ver por ejemplo Belger, P., Schweizerische Vereinigung der Lack- und Farben-Chemiker, XVII° congreso FATIPEC, Lugano, 23. a 28. Septiembre 1984), donde sobre el eje X de la gráfica se asignó el diámetro de partícula de un diámetro esférico correspondiente y sobre el eje Y de la gráfica se asignó la fracción de partículas en % en peso.

4.) PRODUCCIÓN DE LAS SOLUCIONES DE FENOLATO

- 25 Se colocó la cantidad correspondiente de agua desmineralizada y en ella se hizo en una cantidad calculada de lejía cáustica. Se calculó la cantidad de lejía cáustica de modo que el fenol es neutralizado hasta 105 % molar con hidróxido de potasio, excepto para los ejemplos 2 y 3 del estado de la técnica, donde se empleó 135 % molar de hidróxido de potasio.

A continuación se añadió el fenol o su derivado correspondiente al contenido activo requerido de la solución en (% en peso) y se disolvió bajo agitación y calentamiento a 50 ° C.

- 30 En los ejemplos de la invención se añadieron, dependiendo de las pruebas, entre 1-10 % en peso de inhibidor de cristalización.

En el estado de la técnica no se añadió inhibidor de cristalización.

- 35 A continuación se almacenaron las soluciones en el congelador durante por lo menos 24 horas, se probó visualmente la cristalización, se añadieron 50 - 100 mg del correspondiente fenolato o derivados de fenol seco como formador de núcleo y se probó la cristalización nuevamente a - 20 ° C.

Ejemplos del estado de la técnica

Ejemplo 1, Estado de la técnica

Solución de prueba al 30 % en peso de OPP, correspondiente a 39 % en peso de OPPK:

ES 2 458 492 T3

	300,0 g	o-fenilfenol
	103,5 g	KOH
	596,5 g	agua

Solución de prueba al 50 % en peso de OPP, correspondiente a 66.5 % en peso de OPPK:

5	500,0 g	o-fenilfenol
	173,0 g	KOH
	327,0 g	agua

10 Se colocó en cada caso el agua, se añadió el KOH y se disolvió dentro de 5 minutos bajo agitación sobre el agitador magnético. A continuación se añadió el o-fenilfenol y se disolvió a 50 ° C bajo agitación sobre el agitador magnético en la solución de KOH.

Resultados:

Solución de prueba	Cristalización a -20 ° C
30 % en peso de o-fenilfenol (OPP) (neutralizada 105 % molar, K)	si
50 % en peso de o-Fenilfenol (OPP) (neutralizada a 105 % molar, K)	si

15 Una solución de 30 o 50 % en peso de o-fenilfenol, correspondiente a 39 % en peso o 66,5 % en peso de o-fenilfenolato de potasio, neutralizada con 1,05 mol de KOH por mol de o-fenilfenol en agua destilada, cristaliza parcialmente de manera espontánea, parcialmente después de almacenamiento por 3 días a - 20 ° C. Por adición de 50 mg de o-fenilfenol (cristales de OPP) como formador de núcleo, la solución cristalizó de manera espontánea a - 20 ° C hasta dar una masa sólida.

20 Así, la solución no es adecuada.

Sin un gran exceso de KOH a - 20 ° C la solución no es libre de cristalización.

Ejemplo 2, estado de la técnica

Solución de prueba al 20 % en peso de OPP, correspondiente a aproximadamente 25 % en peso de OPPNa:

	200,0 g	o-fenilfenol
25	49,4 g	NaOH
	750,6 g	agua

Se colocó el agua, se añadió el NaOH y dentro de 5 minutos se disolvió bajo agitación sobre el agitador magnético. A continuación se añadió el o-fenilfenol y se disolvió en la solución de NaOH a 50 ° C bajo agitación sobre el agitador magnético.

30 Resultados:

Solución de prueba	Cristalización a -20 ° C
20 % en peso o-fenilfenol, (neutralizada a 105 % molar, Na)	sí, espontánea
correspondiente a 24,7 % en peso de OPPNa	el punto de congelación están en - 7 ° C

35 Una solución al 20 % en peso de o-fenilfenol, correspondiente a o-fenilfenolato de sodio al 24,7 % en peso neutralizada con 1,05 mol de NaOH por mol de o-fenilfenol en agua destilada, cristaliza de manera espontánea, el punto de congelación está en solo menos 7 ° C. Así, la solución no es adecuada.

Ejemplo 3, estado de la técnica

Solución de prueba al 30 % en peso de OPP, correspondiente a 39 % en peso de OPPK:

	300,0 g	o-fenilfenol
	133,4 g	KOH correspondiente a 1.35 mol de KOH /mol de OPP
5	566,6 g	agua

Se colocó el agua, se añadió el KOH y dentro de 5 minutos se disolvió bajo agitación sobre el agitador magnético. A continuación se añadió el o-fenilfenol y se disolvió en la solución de KOH a 50 ° C bajo agitación sobre el agitador magnético.

Resultado:

10	Solución de prueba	Cristalización a -20 ° C
	Solución de o-fenilfenol al 30 % en peso, común en el mercado, correspondiente a una solución al 39 % en peso de o-fenilfenolato de potasio (1,35 mol de KOH/mol de OPP)	sin cristalización visible

15 A una pasta acuosa de caolín de Georgia, EEUU, con un contenido de sólidos de 72,8 % en peso y una distribución de tamaño de grano de modo que 94 % en peso de las partículas tenía un diámetro inferior a 2 µm (medido con Sedigraph 5100, Micromeritics, EEUU), dispersa con 0,35 % en peso de poliacrilato de sodio y con un valor de pH de 7.4 se añadieron 300 g/ tonelada de pasta, referidos a 100% de OPP, de la solución de arriba común en el comercio al 39 % en peso o al 66,5 % en peso de o-fenilfenolato de potasio (300 ppm corresponde a 100% de OPP). Se produjo una muestra ciega de pasta de caolín del mismo tipo, aunque sin agente conservante.

20 Resultados:

	pH	Viscosidad Brookfield aguja 3, 100 rpm después de la producción	Viscosidad Brookfield aguja 3, 100 rpm después de 1 semana
Muestra ciega sin o-fenilfenolato de potasio	7,4	240 mPas	330 mPas
Muestra con 300 g de OPP activo, al 39% en peso de o-fenilfenolato de potasio/ tonelada de pasta	8,1	310 mPas	960 mPas

En la muestra ciega sin o-fenilfenolato de potasio común en el comercio, después de 48 horas se midió un número de gérmenes de 105/g.

25 En la muestra con 300 ppm, referida a OPP al 100%, de o-fenilfenolato de potasio común en el comercio después de 48 horas se midió un número de gérmenes de < 100/g.

30 La viscosidad de la pasta de caolín con elevado contenido de sólidos, dispersa con poliacrilato de sodio, se elevó por adición de 300 ppm, referida a 100% de OPP, de la solución de o-fenilfenolato de potasio común en el comercio al 39 % en peso, inmediatamente y por un tiempo de almacenamiento de 1 semana. En este caso existe el peligro de que después de un transporte de varias semanas en grandes de cantidades por barco, tren o camión, no pueda descargarse la pasta. Sin embargo se requiere añadir 300 ppm, referidas a 100% de OPP, como o-fenilfenolato de potasio, para mantener la pasta libre de gérmenes. No es posible conservar la pasta sin influir negativamente en las otras propiedades de la misma.

ES 2 458 492 T3

Solución de prueba al 50 % en peso + 5 % de monopropilenglicol:

	500,0 g	o-fenilfenol
	173,0 g	KOH
	50,0 g	monopropilenglicol
5	277,0 g	agua

Se colocó en cada caso el agua, se añadió el KOH y dentro de 5 minutos se disolvió bajo agitación sobre el agitador magnético. A continuación se añadió el o-fenilfenol y se disolvió a 50 ° C en la solución de KOH bajo agitación sobre el agitador magnético. Finalmente se añadió el monopropilenglicol.

Resultados:

10	Solución de prueba	
		Cristalización a -20 ° C por inoculación con 100 mg de OPP como cristales de inóculo
	50 % en peso de o-fenilfenol (OPP) (105 % molar neutralizado con K)	
15	con 1 % de monopropilenglicol	sin cristalización
	con 3 % de monopropilenglicol	sin cristalización
	con 5 % de monopropilenglicol	sin cristalización

20 Una solución al 50 % en peso de o-fenilfenol, neutralizada con 1,05 mol de KOH por mol de o-fenilfenol, correspondiente a 66,5 % en peso de o-fenilfenolato de potasio, no presenta tampoco separación por cristalización en agua destilada por adición de OPP como cristales de inóculo a - 20 ° C, cuando se añade el inhibidor de cristalización acorde con la invención en forma de monopropilenglicol.

Ejemplo 7, (ejemplos de comparación)

Solución de prueba al 50 % en peso + 1 % de 1-butanol:

	500,0 g	o-fenilfenol
25	173,0 g	KOH
	10,0 g	1-butanol
	317,0 g	agua

Solución de prueba al 50 % en peso + 3 % de 1-butanol:

	500,0 g	o-fenilfenol
30	173,0 g	KOH
	30,0 g	1-butanol
	297,0 g	agua

Solución de prueba al 50 % en peso + 5 % de 1-butanol:

	500,0 g	o-fenilfenol
	173,0 g	KOH
	50,0 g	1-butanol
5	277,0 g	agua

Solución de prueba al 50 % en peso + 10 % de 1-butanol:

	500,0 g	o-fenilfenol
	173,0 g	KOH
	100,0 g	1-butanol
10	227,0 g	agua

Se colocó en cada caso el agua, se añadió el KOH y se disolvió dentro de 5 minutos bajo agitación sobre el agitador magnético. A continuación se añadió el o-fenilfenol y se disolvió en la solución de KOH a 50 ° C bajo agitación sobre el agitador magnético. Finalmente se añadió el 1-butanol.

Resultados:

15	Solución de prueba	Cristalización a -20 ° C por inoculación con 100 mg de OPP como cristales de inóculo
	50 % en peso de o-fenilfenol (OPP) (105 % molar neutralizado con K)	
	con 1 % de 1-butanol	sin cristalización
	con 3 % de 1-butanol	sin cristalización
20	con 5 % de 1-butanol	sin cristalización
	con 10 % de 1-butanol	sin cristalización

25 Una solución al 50 % en peso de o-fenilfenol, neutralizada con 1,05 mol de KOH por mol de o-fenilfenol, correspondiente a 66,5 % en peso de o-fenilfenolato de potasio, no presenta separación tampoco por cristalización en agua destilada por adición de OPP como cristales de inóculo a - 20 ° C, cuando se añade el inhibidor de cristalización acorde con la invención en forma de 1-butanol.

Ejemplo 8,

Solución de prueba al 50 % en peso + de 1 % bencilalcohol:

	500,0 g	o-fenilfenol
	173,0 g	KOH
30	10,0 g	bencilalcohol
	317,0 g	agua

Solución de prueba al 50 % en peso + 3 % de bencilalcohol:

	500,0 g	o-fenilfenol
	173,0 g	KOH

30,0 g	bencilalcohol
297,0 g	agua

Solución de prueba al 50 % en peso + 5 % de bencilalcohol:

5	500,0 g	o-fenilfenol
	173,0 g	KOH
	50,0 g	bencilalcohol
	277,0 g	agua

10 Se colocó en cada caso el agua, se añadió el KOH y se disolvió dentro de 5 minutos bajo agitación sobre el agitador magnético. A continuación se añadió el o-fenilfenol y a 50 ° C bajo agitación sobre el agitador magnético se disolvió en la solución de KOH. Finalmente se añadió el bencilalcohol.

Resultados:

	Solución de prueba	Cristalización a -20 ° C por inoculación con 100 mg de OPP como cristales de inóculo
15	50 % en peso de o-fenilfenol (OPP) (105 % molar neutralizado con K)	
	con 1 % de bencilalcohol	sin cristalización
	con 3 % de bencilalcohol	sin cristalización
	con 5 % de bencilalcohol	sin cristalización

20 Una solución al 50 % en peso de o-fenilfenol, neutralizada con 1,05 mol de KOH por mol de o-fenilfenol, correspondiente a 66,5 % en peso de o-fenilfenolato de potasio, no presenta separación tampoco por cristalización en agua destilada por adición de OPP como cristales de inóculo a - 20 ° C, cuando se añade el inhibidor de cristalización acorde con la invención en forma de bencilalcohol.

Ejemplo 9 (ejemplo de comparación)

Solución de prueba al 50 % en peso + 1 % de 1-butanol:

25	500,0 g	o-fenilfenol
	173,0 g	KOH
	10,0 g	1-butanol
	317,0 g	agua

30 Se colocó en cada caso el agua, se añadió el KOH y dentro de 5 minutos se disolvió bajo agitación sobre el agitador magnético. A continuación se añadió el o-fenilfenol y se disolvió en la solución de KOH a 50 ° C bajo agitación sobre el agitador magnético. Finalmente se añadió el 1-butanol.

35 A una pasta acuosa de caolín de Georgia, EEUU, con un contenido de sólidos de 72,8 % en peso y una distribución de tamaño de grano de modo que 94 % en peso de las partículas tenía un diámetro inferior a 2 µm (medido con Sedigraph 5100, Micromeritics, EEUU), dispersa con 0,35 % en peso de poliácido de sodio y con un valor de pH de 7,4 se añadieron 300 g/tonelada de pasta, referidos a 100% de OPP, como se mencionó arriba de una solución al 66,5 % en peso de o-fenilfenolato de potasio. Se produjo una muestra ciega de pasta de caolín del mismo tipo, aunque sin agente conservante.

Resultados:

	pH	Viscosidad Brookfield aguja 3, 100 rpm después de la producción	Viscosidad Brookfield aguja 3, 100 rpm después de 1 semana
Muestra ciega sin o-fenilfenolato de potasio	7,4	240 mPas	330 mPas
Muestra con 300 g del o-fenilfenolato de potasio activo al 66,5 % en peso/ tonelada de pasta	7,6	265 mPas	360 mPas

En la muestra ciega sin o-fenilfenolato de potasio después de 48 horas se midió un número de gérmenes de 105/g.

En la muestra con en cada caso 300 ppm, referidas a 100% de OPP, añadidas como o-fenilfenolato de potasio /tonelada de pasta, justo después de 48 horas se midió un número de gérmenes de < 100/g.

- 5 La viscosidad de la pasta de caolín con elevado contenido de sólidos, dispersa con poliacrilato de sodio, se elevó sólo levemente por adición de en cada caso 300 ppm, referidas a 100% de OPP, de la solución de o-fenilfenolato de potasio acorde con la invención. En este caso no existe el peligro de que después de un transporte de varias semanas en grandes cantidades por barco, tren o camión, la pasta no pueda ser descargada.
- 10 300 ppm, referidas a 100% de OPP del o-fenilfenolato de potasio acorde con la invención son suficientes para mantener libre de gérmenes la pasta. Es posible conservar la pasta sin modificar negativamente otras propiedades de la misma.

Ejemplo 10 (ejemplo de comparación)

Solución de prueba al 50 % en peso + 1 % de 1-butanol:

	500,0 g	o-fenilfenol
15	173,0 g	KOH
	10,0 g	1-butanol
	317,0 g	agua

- 20 Se colocó en cada caso el agua, se añadió el KOH y se disolvió dentro de 5 minutos bajo agitación sobre el agitador magnético. A continuación se añadió el o-fenilfenol y se disolvió en la solución de KOH a 50 ° C bajo agitación sobre el agitador magnético. Finalmente, se añadió el 1-butanol.

- 25 Una pasta acuosa de carbonato de calcio de mármol natural de Noruega con un contenido de sólidos de 77,8 % en peso y una distribución de tamaño de grano de modo que 90 % en peso de las partículas tenía un diámetro inferior a 2 µm (medido con Sedigraph 5100, Micromeritics, EEUU), fue conservada con 250 g/tonelada de pasta, del o-fenilfenolato de potasio al 66,5 % en peso acorde con la invención, referido a 100% de OPP, mediante adición por goteo bajo agitación dentro de 1 minuto. Se produjo del mismo modo una muestra ciega de pasta de carbonato de calcio, aunque sin agente conservante.

Resultados:

	pH	Viscosidad Brookfield aguja 3, 100 rpm después de la producción	Viscosidad Brookfield aguja 3, 100 rpm después de 1 semana
Muestra ciega sin o-fenilfenolato de potasio	9,6	340 mPas	350 mPas
Muestra con 250 g del o-fenilfenolato de potasio activo al 66,5 % en peso/tonelada de pasta	9,8	290 mPas	360 mPas

El residuo de tamización de la muestra ciega sin o-fenilfenolato de potasio fue de 28 ppm sobre un tamiz con 45 mm de apertura de malla.

- 5 El residuo de tamización de la muestra con 250 ppm, referidas a 100% de OPP, añadidas como solución al 66,5 % en peso de o-fenilfenolato de potasio acorde con la invención fue de 38 ppm sobre un tamiz con 45 µm de apertura de malla.

En la muestra ciega sin o-fenilfenolato de potasio después de 48 horas se midió un número de gérmenes de 106/g.

- 10 En la muestra con 250 ppm, referidas a 100% de OPP, añadidas como o-fenilfenolato de potasio/tonelada de pasta acorde con la invención, después de 48 horas se midió un número de gérmenes de en cada caso de < 100/g.

- 15 La viscosidad de la pasta de carbonato de calcio con elevado contenido de sólidos, dispersa con poliacrilato de sodio, no se elevó sobre un periodo de almacenamiento de 1 semana. Ella estuvo dentro del margen de fluctuación del método. El residuo de tamización sobre el tamiz de 45 µm se elevó sólo muy levemente y permaneció así mismo en el margen de fluctuación del método. La baja concentración de iones de sales en la solución acorde con la invención no condujo a una formación de aglomerados apreciable en la pasta altamente concentrada. El valor de pH de la pasta no se modificó de manera determinante en el rango alcalino. La pasta, conservada con las formulaciones acordes con la invención, es adecuada para la industria del papel.

- 20 Para proteger la pasta del ataque de microorganismos, son necesarias 250 ppm, referidas a 100% de OPP, añadidas como o-fenilfenolato de potasio. Con la formulación acorde con la invención es posible conservar la pasta sin modificar negativamente otras propiedades de la misma.

Ejemplo 11,

Solución de prueba al 50 % en peso, calculada como o-fenilfenol + 3 % de monopropilenglicol:

- | | | |
|----|---------|--------------------|
| 25 | 500,0 g | o-fenilfenol |
| | 86,5 g | KOH |
| | 60,3 g | NaOH |
| | 30,0 g | monopropilenglicol |
| | 323,2 g | agua |

- 30 Se colocó en cada caso el agua, se añadieron el KOH y NaOH y se les disolvió dentro de 5 min bajo agitación sobre el agitador magnético. A continuación se añadió el o-fenilfenol y se disolvió en la solución de KOH / NaOH a 50 ° C bajo agitación sobre el agitador magnético. Finalmente se añadió el monopropilenglicol.

Resultados:

ES 2 458 492 T3

	Solución de prueba	Cristalización a -20 ° C por inoculación con 100 mg de OPP como cristales de inóculo
5	50 % en peso o-fenilfenol (52,5 % molar neutralizado con K y 52,5 % molar neutralizado con Na) con 3 % de monopropilenglicol	sin cristalización
10	Una solución al 50 % en peso de o-fenilfenol, neutralizada con en cada caso 0,525 mol de KOH y 0,525 mol de NaOH por mol de o-fenilfenol respectivamente, correspondiente a aproximadamente 64 % en peso de o-fenilfenolato de sodio/potasio, no presenta separación por cristalización tampoco en agua destilada por adición de OPP como cristales de inóculo a - 20 ° C, cuando el inhibidor de cristalización acorde con la invención se añade en forma de monopropilenglicol.	

Ejemplo 12, (ejemplo de comparación)

15 Solución de prueba al 50 % en peso, calculado como o-fenilfenol + 3 % de 1-butanol:

	500,0 g	o-fenilfenol
	173,0 g	KOH
	30,0 g	1-butanol
20	297,0 g	agua

Se colocó en cada caso el agua, se añadió el KOH y se disolvió dentro de 5 min bajo agitación sobre el agitador magnético. A continuación se añadió el o-fenilfenol y se disolvió en la solución de KOH a 50 ° C bajo agitación sobre el agitador magnético. Finalmente se añadió el 1-butanol.

Resultados:

25	Tipo de cristal de inóculo	Cristalización a -15 ° C por inoculación con 100 mg de diferentes fenoles/ fenolatos, cresoles, resorcinol u otras sustancias, como cristales de inóculo
30	con fenol en forma de escamas	sin cristalización
	con o-fenilfenol en forma de escamas	sin cristalización
	con o-fenilfenolato de sodio en forma de escamas	sin cristalización
	con o-fenilfenolato de potasio en polvo	sin cristalización
	con 4-isopropil-m-cresol en polvo	sin cristalización
35	con 4-n-hexilresorcinol en polvo	sin cristalización
	con arena de cuarzo en polvo (50 % en peso < 2 μm)	sin cristalización
	con o-fenilfenol y arena de cuarzo en polvo (50 % en peso < 2 μm)	sin cristalización

40 Una solución al 50 % en peso de o-fenilfenol, neutralizada con 1,05 mol de KOH por mol de o-fenilfenol, correspondiente a o-fenilfenolato de potasio al 66,5 % en peso, no presenta separación tampoco por cristalización en agua destilada por adición de diferentes tipos de cristales de inóculo a menos 15 ° C cuando se añade el inhibidor de cristalización acorde con la invención en forma de 1-butanol al 3 % en peso.

Ejemplo 13

Solución de prueba al 40 % en peso + en cada caso 10 % en peso de diferentes inhibidores de cristalización:

ES 2 458 492 T3

400,0 g	o-fenilfenol
138,4 g	KOH
100,0 g	monopropilenglicol, o 1-butanol, o bencilalcohol
361,6 g	agua

- 5 Se colocó en cada caso el agua, se añadió el KOH y se disolvió dentro de 5 minutos bajo agitación sobre el agitador magnético. A continuación se añadió el o-fenilfenol y se disolvió en la solución de KOH a 50 ° C bajo agitación sobre el agitador magnético. Finalmente se añadió el inhibidor de cristalización.

Resultados:

Solución de prueba

- 10 Cristalización a -10 ° C por inoculación con 100 mg de OPP como cristales de inóculo

40 % en peso de o-fenilfenol (OPP) (105 % molar neutralizado con K)

con 10 % de monopropilenglicol

sin cristalización

- 15 con 10 % de 1-butanol

sin cristalización

con 10 % de bencilalcohol

sin cristalización

- 20 Una solución al 40 % en peso de o-fenilfenol, neutralizada con 1,05 mol de KOH por mol de o-fenilfenol, correspondiente a 53 % en peso de o-fenilfenolato de potasio, no presenta tampoco separación por cristalización en agua destilada por adición de OPP como cristales de inóculo a -10 ° C cuando se añade el inhibidor de cristalización acorde con la invención en forma monopropilenglicol, o 1-butanol, o bencilalcohol.

Ejemplo 14

Solución de prueba al 50 % en peso + 5 % de monopropilenglicol:

500,0 g	fenol
312,8 g	KOH
50,0 g	monopropilenglicol
137,2 g	Agua

Se colocó en cada caso el agua, se añadió el KOH y se disolvió dentro de 5 minutos bajo agitación sobre el agitador magnético. A continuación se añadió el fenol y se disolvió en la solución de KOH a 50 ° C bajo agitación sobre el agitador magnético. Finalmente se añadió el monopropilenglicol.

- 30 Resultados:

Solución de prueba

Cristalización a -20 ° C por inoculación con 100 mg OPP como cristales de inóculo

- 35 50 % en peso de fenol (105 % molar neutralizado con K) con 5 % de monopropilenglicol sin cristalización

Ejemplo 15

Solución de prueba al 50 % en peso + 5 % de monopropilenglicol:

ES 2 458 492 T3

500,0 g	o-cresol
272,2 g	KOH
50,0 g	monopropilenglicol,
177,8 g	agua

- 5 Se colocó en cada caso el agua, se añadió el KOH y se disolvió dentro de 5 minutos bajo agitación sobre el agitador magnético. A continuación se añadió el o-cresol y se disolvió en la solución de KOH a 50 ° C bajo agitación sobre el agitador magnético. Finalmente se añadió el monopropilenglicol.

Resultados:

- 10 Solución de prueba Cristalización a -20 ° C por
inoculación con 100 mg
OPP como cristales de
inóculo

50 % en peso de o-cresol (105 % molar neutralizado con K) con 5 % de monopropilenglicol sin cristalización

Ejemplo 16

- 15 Solución de prueba al 50 % en peso + 5 % de monopropilenglicol + 0,2 de inhibidor de oxidación:

500,0 g	o-fenilfenol
173,0 g	KOH
50,0 g	monopropilenglicol
2,0 g	ácido 2-fosfono-1,2,4-butanotricarboxílico
20 275,0 g	agua

Se colocó en cada caso el agua, se añadió el KOH y se disolvió dentro de 5 minutos bajo agitación sobre el agitador magnético. A continuación se añadió el o-fenilfenol y se disolvió en la solución de KOH a 50 ° C bajo agitación sobre el agitador magnético. Finalmente se añadió el monopropilenglicol y el estabilizante contra la oxidación.

Resultados:

- 25 Solución de prueba Cristalización a -20 ° C por
inoculación con 100 mg de
OPP como cristales de
inóculo
- 30 50 % en peso de o-fenilfenol (OPP) (105 % molar neutralizado con K) con
5 % de monopropilenglicol sin cristalización

- 35 Una solución al 50 % en peso de o-fenilfenol, neutralizada con 1,05 mol de KOH por mol de o-fenilfenol, correspondiente a 66.5 % en peso de o-fenilfenolato de potasio, no presenta separación tampoco por cristalización en agua destilada por adición de OPP como cristales de inóculo a - 20 ° C, cuando se añade el inhibidor de cristalización acorde con la invención en forma de monopropilenglicol. El estabilizante de oxidación no influye negativamente las propiedades de la formulación.

Ejemplo 17

Solución de prueba al 50 % en peso + 5 % de monopropilenglicol + 0,05 % de formador de complejo:

40

ES 2 458 492 T3

	500,0 g	o-fenilfenol
	173,0 g	KOH
	50,0 g	monopropilenglicol
	0,5 g	ácido etilendiamintetraacético- sal disódica (EDTA)
5	276,0 g	agua

Se colocó en cada caso el agua, se añadió el KOH y se disolvió dentro de 5 minutos bajo agitación sobre el agitador magnético. A continuación se añadió el o-fenilfenol y se disolvió en la solución de KOH a 50 ° C bajo agitación sobre el agitador magnético. Finalmente se añadió el monopropilenglicol y el formador de complejo.

Resultados:

10 Solución de prueba

Cristalización a -20 ° C por
inoculación con 100 mg de
OPP como cristales de
inóculo

15 50 % en peso de o-fenilfenol (OPP) (105 % molar neutralizado con K) con
5 % de monopropilenglicol

sin cristalización

20 Una solución al 50 % en peso de o-fenilfenol, neutralizada con 1,05 mol de KOH por mol de o-fenilfenol, correspondiente a 66,5 % en peso de o-fenilfenolato de potasio, no presenta tampoco separación por cristalización en agua destilada por adición de OPP como cristales de inóculo a - 20 ° C, cuando se añade el inhibidor de cristalización acorde con la invención en forma de monopropilenglicol. El formador de complejo no influye negativamente las propiedades de la formulación.

Ejemplo 18

Solución de prueba al 50 % en peso + 5 % de monopropilenglicol + 1 % de sustancia que promueve efecto biocida

25	500,0 g	o-fenilfenol
	173,0 g	KOH
	50,0 g	monopropilenglicol
	10,0 g	peptona
	267,0 g	agua

30 Se colocó en cada caso el agua, se añadió el KOH y se disolvió dentro de 5 minutos bajo agitación sobre el agitador magnético. A continuación se añadió el o-fenilfenol y se disolvió en la solución de KOH a 50 ° C bajo agitación sobre el agitador magnético. Finalmente se añadió el monopropilenglicol y la sustancia que promueve el efecto biocida.

Resultados:

Solución de prueba

35		Cristalización a -15 ° C por inoculación con 100 mg de OPP como cristales de inóculo
----	--	---

40 50 % en peso de o-fenilfenol (OPP) (105 % molar neutralizado con K) con 5 % de
monopropilenglicol y 1 % de la sustancia que promueve el efecto biocida

sin cristalización

5 Una solución al 50 % en peso de o-fenilfenol, neutralizada con 1,05 mol de KOH por mol de o-fenilfenol, correspondiente a 66,5 % en peso de o-fenilfenolato de potasio, no presenta tampoco separación por cristalización en agua destilada por adición de OPP como cristales de inóculo a -15 ° C, cuando se añade el inhibidor de cristalización acorde con la invención en forma de monopropilenglicol. La peptona no influye negativamente en las propiedades de la formulación.

Ejemplo 19

Solución de prueba al 50 % en peso + 7 % de monopropilenglicol + 3 % de otras sustancias con efecto biocida

	500,0 g	o-fenilfenol
	173,0 g	KOH
10	70,0 g	monopropilenglicol
	50,0 g	N-sebo-1,3-diaminopropano
	207,0 g	agua

15 Se colocó en cada caso el agua, se añadió el KOH y se disolvió dentro de 5 minutos bajo agitación sobre el agitador magnético. A continuación se añadió el o-fenilfenol y se disolvió en la solución de KOH a 50 ° C bajo agitación sobre el agitador magnético. Finalmente se añadió el monopropilenglicol y la otra sustancia con efecto biocida.

Resultados:

Solución de prueba

20		Cristalización a -15 ° C por inoculación con 100 mg de OPP como cristales de inóculo
	50 % en peso de o-fenilfenol (OPP) (105 % molar neutralizado con K) con 7 % de monopropilenglicol y 5 % de la otra sustancia con efecto biocida	sin cristalización

25 Una solución al 50 % en peso de o-fenilfenol, neutralizada con 1,05 mol de KOH por mol de o-fenilfenol, correspondiente a 66,5 % en peso de o-fenilfenolato de potasio, no presenta tampoco separación por cristalización en agua destilada por adición de OPP como cristales de inoculación -15 ° C, cuando se añade el inhibidor de cristalización acorde con la invención en forma de monopropilenglicol. El otro biocida no influye negativamente las propiedades de la formulación.

Ejemplo 20

Solución de prueba al 50 % en peso + 3 % de monopropilenglicol

35	500,0 g	triclorofenol
	150,0 g	KOH
	30,0 g	monopropilenglicol
	320,0 g	agua

40 Se colocó en cada caso el agua, se añadió el KOH y se disolvió dentro de 5 minutos bajo agitación sobre el agitador magnético. A continuación se añadió el triclorofenol y se disolvió en la solución de KOH a 50 ° C bajo agitación sobre el agitador magnético. Finalmente se añadió el monopropilenglicol.

Resultados:

Solución de prueba

Cristalización a -15 ° C por
inoculación con 100 mg de
OPP como cristales de
inóculo

5

50 % en peso de triclorofenol (105 % molar neutralizado con K) con
3 % de monopropilenglicol

sin cristalización

10

Una solución al 50 % en peso de triclorofenol, neutralizada con 1,05 mol de KOH por mol de triclorofenol, correspondiente a 60 % en peso de triclorofenolato de potasio, no presenta tampoco separación por cristalización en agua destilada por adición de OPP como cristales de inóculo a -15 ° C, cuando se añade el inhibidor de cristalización acorde con la invención en forma de monopropilenglicol.

Ejemplo 21

15

Solución de prueba al 50 % en peso + 5 % de monopropilenglicol + 5 % de otra sustancia con efecto biocida

500,0 g	o-fenilfenol
173,0 g	KOH
50,0 g	monopropilenglicol
50,0 g	salicilato de sodio
227,0 g	agua

20

Se colocó en cada caso el agua, se añadió el KOH y se disolvió dentro de 5 minutos bajo agitación sobre el agitador magnético. A continuación se añadió el o-fenilfenol y la otra sustancia con efecto biocida y se disolvió en la solución de KOH a 50 ° C bajo agitación sobre el agitador magnético. Finalmente se añadió el monopropilenglicol.

25

Resultados:

Solución de prueba

Cristalización a -15 ° C por
inoculación con 100 mg de
OPP como cristales de
inóculo

30

50 % en peso de o-fenilfenol (OPP) (105 % molar neutralizado con K) con 5 %
de monopropilenglicol y 5 % de la otras sustancias con efecto biocida

sin cristalización

35

Una solución al 50 % en peso de o-fenilfenol, neutralizada con 1,05 mol de KOH por mol de o-fenilfenol, correspondiente a 66,5 % en peso de o-fenilfenolato de potasio, no presenta tampoco separación por cristalización en agua destilada por adición de OPP como cristales de inóculo a -15 ° C cuando se añade el inhibidor de cristalización acorde con la invención en forma de monopropilenglicol. El otro biocida no influye negativamente las propiedades de la formulación.

40

Ejemplo 22

Solución de prueba al 50 % en peso + 5 % de monopropilenglicol

500,0 g	o-cresol
174,9 g	KOH
50,0 g	monopropilenglicol
275,1 g	agua

45

ES 2 458 492 T3

Se colocó en cada caso el agua, se añadió el KOH y se disolvió dentro de 5 minutos bajo agitación sobre el agitador magnético. A continuación se añadió el o-cresol y se disolvió en la solución de KOH a 50 ° C bajo agitación sobre el agitador magnético. Finalmente se añadió el monopropilenglicol.

Resultados:

- | | | |
|----|---|---|
| 5 | Solución de prueba | Cristalización a -15 ° C por inoculación con 100 mg de o-cresol como cristales de inóculo |
| 10 | 50 % en peso de o-cresol (105 % molar neutralizado con K) con 5 % de monopropilenglicol | sin cristalización |
| 15 | Una solución al 50 % en peso de o-cresol, neutralizada con 1,05 mol de KOH por mol de o-fenilfenol, correspondiente a 61,6 % en peso de sal de potasio de o-cresol, no presenta tampoco separación por cristalización en agua destilada por adición de o-cresol como cristales de inóculo a - 15 ° C cuando se añade el inhibidor de cristalización acorde con la invención en forma de monopropilenglicol. | |

REIVINDICACIONES

1. Formulaciones acuosas líquidas que contienen fenolatos con un punto de solidificación inferior o igual a -10°C ,
caracterizadas porque,
ellas contienen los siguientes componentes:
- 5 a) 50-80 % en peso de uno o varios fenolatos;
- b) 0,1-10 % en peso de por lo menos un inhibidor de cristalización elegido de entre uno o varios compuestos alifáticos de glicol como etilenglicol, monopropilenglicol y/o dietilenglicol, y/o bencilalcohol, 2-feniletan-1-ol, 3-fenilpropan-1-ol y/o 1-fenilpropan-2-ol ; y en cada caso la diferencia hasta 100 % en peso es el exceso alcalino de 0.03-0.15 mol/mol y agua.
- 10 2. Formulación según la reivindicación 1,
caracterizada porque,
como fenolatos contiene sales del fenol y/o fenolatos sustituidos una o varias veces con sustituyentes alifáticos y/o aromáticos.
3. Formulación según la reivindicación 1 o 2,
caracterizada porque,
- 15 como fenolatos ella contiene o-fenilfenolatos y/o fenolatos halogenados y/o sales de los cresoles y/o sales de cresoles halogenados y/o sales del resorcinol.
4. Formulación según la reivindicación 1 a 3,
caracterizada porque,
- 20 ella contiene los fenolatos en una cantidad de 50-75 % en peso, preferiblemente 55-70 % en peso y más preferiblemente 60-70 o 62-67 % en peso.
5. Formulación según una o varias de las reivindicaciones precedentes,
caracterizada porque,
ella contiene el inhibidor de cristalización en una cantidad de 0,5-5,0 % en peso, preferiblemente 1-3 % en peso.
- 25 6. Formulación según una o varias de las reivindicaciones precedentes,
caracterizada porque,
como agente microbicida adicional ella contiene compuestos organometálicos y/o compuestos de amonio cuaternario y/o como sustancias que promueven los agentes microbicidas contiene formadores de complejos y/o antioxidantes (estabilizantes contra la oxidación).
- 30 7. Formulación según una o varias de las reivindicaciones precedentes,
caracterizada porque,
como agente microbicida están presentes cloruro de dicocometilbencilamonio y/o benzoato de tributilestaño y/o N-sebo-1,3-diaminopropano.
8. Formulación según una o varias de las reivindicaciones precedentes,
caracterizada porque,
- 35

como formador de complejos ella contiene NTA y/o EDTA y/o DTPA y/o como antioxidante contiene ácido 2-fosfono-1,2,4,-butanotricarboxílico, preferiblemente en cada caso en cantidades de 0,05 - 1 % en peso, referidas a la formulación.

9. Formulación según una o varias de las reivindicaciones precedentes,

5 **caracterizada porque,**

la formulación contiene

a) 50-80 % en peso de por lo menos un fenolato y

10 b) 20-50 % en peso de un sistema de solvente, el cual consiste en 90-99 % en peso de agua y en 0,1-10,0 % en peso de por lo menos un inhibidor de cristalización, donde una proporción de 1,0-4,9 % en peso de esta formulación puede ser reemplazado por otros agentes microbicidas y/o componentes que promueven estos agentes.

10. Formulación según una o varias reivindicaciones precedentes,

caracterizada porque,

los fenolatos están presentes como sales de potasio o sales de potasio y sodio y/o potasio y litio.

11. Formulación según una o varias de las reivindicaciones precedentes,

15 **caracterizada porque,**

para la neutralización se emplearon 1,03-1,15, preferiblemente 1,05-1,10 mol de hidróxidos alcalinos por mol de fenolato.

12. Formulación según una o varias de las reivindicaciones precedentes,

caracterizada porque,

20 los inhibidores de cristalización están presentes en una cantidad de 1-3 % en peso en una formulación que contiene 60-70 % en peso de fenolato.

13. Suspensión o dispersión acuosa de minerales y/o materiales de relleno y/o pigmentos y/o agentes ligantes orgánicos naturales o sintéticos y/o lubricantes refrigerantes, que contienen una formulación según una o varias de las reivindicaciones precedentes.

25 14. Suspensión o dispersión según la reivindicación 13,

caracterizada porque,

la formulación está presente en una cantidad de 100g/tonelada - 2500 g/tonelada de suspensión o dispersión.

30 15. Empleo de una formulación según una o varias de las reivindicaciones precedentes, como agente conservante en una suspensión o dispersión acuosa de minerales y/o materiales de relleno y/o pigmentos y/o agentes ligantes orgánicos naturales o sintéticos y/o aceites refrigerantes.

16. Empleo según la reivindicación 15,

caracterizada porque,

el agente conservante es empleado en la industria del procesamiento de metales, en la producción de papel, revestimiento de papel, en lacas acuosas y en colorantes.

35 17. Empleo como agente conservante de una formulación según una o ambas reivindicaciones 15 y 16,

caracterizado porque, dicha formulación es empleada como agente conservante y/o de decapado en la industria del procesamiento de la madera y/o en el campo forestal.

18. Método para la producción de una formulación que contiene fenolatos, según una o varias de las reivindicaciones precedentes,

caracterizado porque,

5 se añaden agua y el agente neutralizante y los compuestos de fenol que están disueltos allí y a continuación se añade el inhibidor de cristalización.

19. Método según la reivindicación 18,

caracterizado porque,

se añaden el inhibidor de cristalización junto con el agua y el agente neutralizante, y a continuación se disuelve allí el compuesto de fenol.

10 20. Método según la reivindicación 18 o 19,

caracterizado porque,

en el proceso de disolución la temperatura es de 5-80 ° C, preferiblemente 40-60° C.