

AÑO 1.958

Expediente núm.



23 9752

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE** Invención por 20 años, en España

a favor de

Buckman Laboratories Inc., de nacionalidad

Norteamericana. domiciliado en TENNESSEE (EE.UU.)

calle de North McLean, Memphis núm. 1256

por:

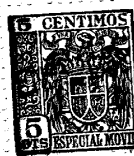
NUEVO PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE COMPOSICIONES PERTICIDAS
ÚTILES PARA EL CONTROL DE BACTERIAS FERRUGINOSAS.

Nº 5295

Agente Sr. D. Francisco Javier Plaza

23 9752

24



239752

MEMORIA DESCRIPTIVA

DE UNA PATENTE DE INVENCION POR VEINTE AÑOS EN ESPAÑA A FAVOR DE BUCKMAN LABORATORIES INC., DE NACIONALIDAD NORTEAMERICANA, RESIDENTE EN 1256 North McLean Boulevard, Memphis 8 Tennessee, Estados Unidos.

sobre:

NUEVO PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES PESTICIDAS UTILES PARA EL CONTROL DE BACTERIAS FERRUGINOSAS.



5.- La presente invención se relaciona con composiciones pesticidas que son útiles en el control de las bacterias ferruginosas que contaminan medios acuosos, particularmente las bacterias del género *Sphaerotilus*. La invención también se relaciona con el control de los limos en las operaciones de la manufactura de papel, particularmente, esas en que las especies del género *Sphaerotilus* u otras bacterias ferruginosa es uno de los microorganismos asociados. La invención contempla, asimismo, la aplicación de composiciones que contienen sales solubles en agua de los N-substituídos monoalquiloditiocarbamatos para ser aplicados con tales propósitos.

15.- El limo consiste de depósitos esterados de microorganismos, fibras y desperdicios, pudiendo ser filamentosos, pastoso, gomoso, granular como la tapioca, duro y caseáceo y podrá tener un olor característico muy distinto al de las suspensiones líquidas en las que se forma. Los microorganismos involucrados en su formación, son principalmente diferentes especies de bacterias formadoras o no, de esporos; especialmente, bacterias de formas capsulares las cuales secretan substancias gelatinosas que envuelven o encierran las células. Los microorganismos formadores de limo también incluyen bacterias filamentosas, hongos filamentosos del tipo de los mohos, levaduras, y organismos semejantes a las levaduras, y en muchos casos también incluyen bacterias ferruginosas tales como *Sphaerotilus natans*, sus varias formas morfológicas, lo mismo que las otras especies de *Sphaerotilus* y otros géneros. Las bacterias ferruginosas son principalmente organismos obstructorres y son en apariencia la causa de limos extremadamente voluminosos. A medida que los limos se aflojan, ellos causan borrones de color castaño rojizo o manchas en el papel terminado. En adición, las bacterias ferruginosas le

20.-

25.-

30.-



imparten al agua sabores y olores ofensivos.

- Las bacterias ferruginosas son objeto de extensiva literatura que han sido revisada por E. G. Pringsheim en un artículo publicado en Biological Reviews of the Cambridge Philosophical Society, Vol. 24, nº 2, páginas 200-245 (1949). El caracterizó los numerosos artículos que contienen la literatura como de valor desigual y los consideró como necesitados de una ~~revisión~~ crítica. La bacteria ferruginosa más común, y la que ha sido estudiada más cuidadosamente, es Sphaerotilus natans. Aunque las bacterias ferruginosas pueden incluir varios géneros y un número de especies, pocas, si algunas, son las culturas puras disponibles al presente, en colecciones de culturas. Muchos de los géneros y especies de bacterias ferruginosas que han sido reportadas son consideradas de dudosa validez por E. G. Pringsheim en su artículo, The Filamentous Bacteria Sphaerotilus, Leptothrix and Cladothrix and Their Relation to Iron and Manganese, publicado en el Transactions of the Royal Society (Londres) Serie B, Vol. 233, página 453-482 (31 de marzo, 1949).
- 5.-
 - 10.-
 - 15.-
 - 20.-

Los resultados y conclusiones reveladas en la presente especificación, se basan sobre experiencias actual obtenida durante largos períodos con suministros de agua industriales que habían sido contaminadas con bacterias ferruginosas y limos de las fábricas de papel y de los fieltros mojados de las máquinas de hacer papel. La cultura de Sphaerotilus natans a la que se hace referencia en los ejemplos incluidos es una verdaderamente aislada de un limo obtenido de una fábrica de papel y es de conformidad con las características culturales y otras descritas para ésta especie por E.G. Pringsheim en los artículos mencionados anteriormente, lo mismo que en esas descriptas por J.L Stokes

- 25.-
- 30.-



- 5.- en su artículo "Studies on the Filamentous Sheathed Iron Bacterium Sphaerotilus natans que está publicado en el Journal of Bacteriology, Vol 67, páginas 274-291 (1954) y por Jamen B. Lackey y Elsie Wattie en Studies of Sewage Publication. XIII. The Biology of Sphaerotilus natans Kutzing in Relation to Bulking of Activated Sluges publicado en Public Health Reports, Vol. 55 nº 22 páginas 975-987 (31 de mayo, 1940).
- 10.- Aunque el término "bacteria ferruginosa" lleva solamente un significado fisiológico (biológico) y no un significado taxonómico, debe sobreentenderse que podrán incluir todas las bacterias y organismos como las bacterias que se caracterizan por el depósito de hidróxido férrico en una manera morfológica distinta, que sería reconocida como tal por biólogos competentes, y consecuentemente incluye los géneros mejores conocidos y caracterizados tales como Sphaerotilus y sus formas morfológicas, Leptothrix y Cladothrix, lo mismo que todas esas especies solas o juntas que se encuentran en la microflora bacteriológica natural, formadora de limos. La presente invención es, por consecuencia, aplicable directamente a todas las bacterias ferruginosas en general.
- 15.-
- 20.-
- 25.- Poco se sabe acerca de los toxicantes o agentes que inhiben o impiden el desarrollo de las bacterias ferruginosas. Se refiere al problema en la monografía TAPPI nº 15, titulada "Microbiology of Pulp and Paper" publicada por TAPPI, Nueva York, Nueva York 1955, en la sección titulada "Bulking Slimes; The Iron Bacteria", empezando en la página 261. La mayoría de los materiales tóxicos investigados en tiempos pasados resultaron ser ineficaces. En el único informe a que se alude en ese monógrafo, en que se hace referencia al ensayo actual de toxicantes, a saber el artículo por Karman Duchos y Lewis B. Miller, The Effect
- 30.-



- of Chemical Agents on Iron Bacteria", publicado en "Paper Trade Journal, Vol. 126, nº 4, páginas 47-58 (Tappi de sección 37-48) (22 de junio, 1948) cloro e hipocloritos son los únicos toxicantes sugeridos que ofrecen promesa en el control industrial de las bacterias ferruginosas. Las limitaciones de cloro e hipocloritos en presencia de materiales orgánicos en los procesos de agua industriales son bien reconocidas, El cloro disponible es consumido por el material orgánico y consecuentemente dosis más elevadas son necesarias para obtener control efectivo. Tales dosis atacan la lana usada en los fieltros de las máquinas del papel y crean un problema de corrosión con el equipo de metal que se encuentra en contacto con el agua así tratada.
- 5.- Aunque el metal alcalino y el metal alcalino térreo N-monalquile y N,N-dialquiloditiocarbamato son compuestos conocidos y poseen varias utilidades y ciertos monoalquiloditiocarbamatos son útiles nematocitos, se ha descubierto que los monoalquiloditiocarbamatos poseen una elevada y relativa actividad específica contra Sphaerotilus natans, mientras que los correspondientes dialquiloditiocarbamatos no poseen la elevada orden de actividad o la especificidad contra tales bacterias ferruginosas, aunque ellos son referidos a ser mucho más activos contra los hongos que lo monoalquiloditiocarbamatos.
- 10.-
- 15.-
- 20.-
- 25.- De acuerdo con el descubrimiento arriba especificado, se ha encontrado que el desarrollo y proliferación de las bacterias ferruginosas en agua, se puede inhibir o suprimir completamente añadiendo N₂substituidos monoalquiloditiocarbamatos solubles en agua, los radicales alquilos de los cuales tienen menos de cuatro átomos de carbono, y particularmente por sales de metales alcalinos de ácido N-metilditiocarbámico. Las cantidades requeridas para este proposito son pequeñas, variando de aproximadamente
- 30.-



- 0,1 a aproximadamente 20 p.p.m. (partes por millón) del agua. Según indicado en el ejemplo más adelante, los N,N-dialquiloditiocarbamatos correspondientes que están su-
- 5.- puestos a tener una elevada orden de actividad contra los hongos, son menos activos que los N-monoalquiloditiocarbamatos en controlar el desarrollo de las bacterias ferruginosas.
- Asimismo, se ha descubierto que los N-monoalquiloditiocarbamatos solubles en agua de esta invención pueden ser usados en combinaciones con otros tóxicos y agentes para el control del limo, particularmente con sales solubles en agua de ácido cianoditioimidocarbónico, el cual posee una elevada orden de actividad contra las especies de los géneros Aerobacter y Pseudomonas que son
- 10.- normalmente asociados con la formación del limo en las operaciones de la fabricación de papel. Cuando usados en combinaciones, o cuando añadidos separados o juntos a las mismas aguas de proceso, la actividad del cianoditioimidocarbonato contra las especies de Aerobacter y Pseudomonas
- 15.- no disminuye, así como tampoco la actividad del N-monoalquiloditiocarbamato es reducida contra las bacterias ferruginosas. Por consiguiente el limo y las bacterias ferruginosas se puede controlar en las aguas de proceso de las fábricas de papel utilizando combinaciones de dos o
- 20.- más toxicantes, que pueden ser conveniente y provechosamente distribuidos en la forma de soluciones acuosas concentradas conteniendo dos o más componentes activos. Sales solubles en agua de ácidos N-monoalquiloditiocarbámicos, son compatibles con los cianoditioimidocarbonatos solubles en agua y por consiguiente, soluciones acuosas concentradas estables de los dos pueden ser preparadas para
- 25.- tal fin. Sales solubles en agua de ácidos N-monoalquiloditiocarbámicos, son también compatibles con sales solubles
- 30.-



en agua de orto-fenilfenol, 2,4,6-triclorofenol, y otros policlolorofenoles, en consecuencia soluciones acuosas concentradas conteniendo estos componentes pueden también ser preparadas y distribuidas en esa forma.

- 5.- Combinaciones de toxicantes con N-monoalquiloditio-carbamato solubles en agua, que no son compatibles en soluciones acuosas concentradas, pueden ser distribuidas en forma sólida particulada, o en la forma de suspensiones en agua u otros líquidos, o pueden ser añadido individualmente a las
- 10.- aguas de proceso, de cualquier manera: en las formas de soluciones o sólidos. Si se desea, las aguas de proceso pueden ser tratadas preliminarmente con el N-monoalquiloditio-carbamato, para inhibir las bacterias ferruginosas, y después de
- 15.- eso, el cianoditioimidocarbonato o los otros toxicantes para el control de los microorganismos formadores de limo pueden ser añadidos a las aguas previamente tratadas. Ejemplos de toxicantes que pueden ser usados en tales combinaciones con N-monoalquiloditio-carbamatos solubles en agua son los
- 20.- compuestos organomercuriales, los compuestos organotinos, y los compuestos de cobre inorgánicos, lo mismo que las sales de cobre de compuestos orgánicos.

Una composición especialmente efectivas para utilizar de acuerdo con esta invención, es una solución acuosa conteniendo una mezcla de N-metilditio-carbamato de potasio, cianoditioimidocarbonato de sodio y etilendiamina en las

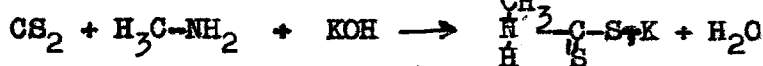
25.- proporciones de aproximadamente 16,0; 13,1; y 4,9 por peso respectivamente. Esto es esencialmente una composición conteniendo una alquilenodiamina y un metal alcalino cianoditioimidocarbonato.

30.- N-metilditio-carbamato de sodio y un método para su preparación son descriptos en el artículo por H.L. Klöppiug y G.J.M. van der Kerk, en Recueil des travaux chimiques des



Pays-Bas, Vol. 70, en la página 935 (1951). El método general preferido para la producción de tales monoalquiloditio-carbamatos consiste en añadir disulfito de carbono o una mezcla de un amino primario y un hidróxido de metal alcali-

5.-



10.-

La reacción es exodérmica y en consecuencia es deseable moderarla enfriando o añadiendo disulfito de carbono o el amino a los otros reactivos en pequeños incrementos. No es necesario aislar el compuesto resultante, que se obtiene en una producción substancialmente estequiométrica, ya que la solución puede ser usada directamente como es, o mezclada con soluciones de otros toxicantes con los cuales es compatible, tal como se describe a continuación.

15.-

EJEMPLO 1.

20.-

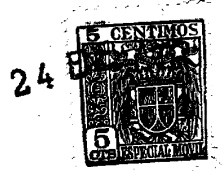
El efecto de N-metilditio-carbamato de potasio y varios compuestos relacionados en el desarrollo de las bacterias ferruginosas, *Sphaerotilus natans*, fué determinado en este ejemplo.-

25.-

El cultivo de *Sphaerotilus natans* usado fué aislado de una muestra de limo de una fábrica de papel, como se ha especificado anteriormente, cultivos de los cuales fueron mantenidos en existencia sobre Stokes agar medio nutriente sólido que tiene la siguiente composición:

30.-

	Por ciento por peso
Peptona	0,2
Dextrosa	0,2
Sulfato de magnesio (MgSO ₄ . 7 H ₂ O)	0,02
Cloruro de calcio (CaCl ₂)	0,005



Cloruro férrico
(FeCl₃ · 6 H₂O)

230752⁰⁰¹

Agar

1,25

Suficiente agua corriente para
hacer

100,00

5.-

el cual es descripto por J.L. Stokes en su artículo sobre el *Sphaerotilus natans* en Journal of Bacteriology, Vol 67, página 286 (1954). El medio fué esterilizado por medio de un autoclave y su pH ajustado a 7,0 con hidróxido de sodio.

10.-

Los ensayos fueron llevados a cabo de acuerdo con la siguiente modificación del método de substrato de pulpa descripto en el artículo de John W. Appling. N. Jean Ridenour y Stanley J. Buzkman, publicado en "Tappi" Vol. 34, nº 8, páginas 347-352 empezando en la página 350 (agosto 1951).

15.-

Se le añadió a botellas de diluir leche "Pyrex" de 180-ml. provista de tapones de goma Escher, porciones de agua corriente de 40 gramos (la cual tiene en contenido natural de minerales y un valor de pH favorable para la supervivencia del organismo utilizado para el ensayo). Después de esterilizar estas botellas y su contenido, las siguientes substancias fueron añadidas a cada una en el orden siguiente:

20.-

te:

25.-

1.- Agua corriente estéril requerida en cada caso para llevar el peso total del contenido de cada botella a 50 gramos, luego de que todas las subsiguientes adiciones que a continuación se especifican (incluyendo la inoculación con la suspensión acuosa del organismo utilizado para el ensayo) han sido hechas.

30.-

2.- Compuesto a ser avaluado en tales casos individuales para dar la concentración deseada en cada ensayo. La cantidad es computada y reportada en partes por millón por peso del compuesto.

3.- "Inoculum" consistente de 1 mililitro de una sus-



5.-

pensión del organismo utilizado para ensayo, Sphaerotilus natans, en agua corriente estéril, que fué preparada cosechando de los cultivos inclinados de agar Stokes incubados por 24 horas a 23º C., tales cantidades de células para proveer un recuento en exceso de 500,000 por mililitro.

10.-

Luego de que el organismo de ensayo fué añadido a las botellas, éstas fuerón dejadas en reposo durante un periodo de entre 18 a 20 horas en una temperatura de incubación de aproximadamente 28º C., en cuyo momento extrájose una porción del contenido de cada botella, diluyéndolo y sembrándolo en un medio nutriente de agar sólido Stokes, incubándolo por 48 horas a 28º C. El número de colonias existentes en cada placa fué determinado, y los resultados fuerón convertidos al número de colonias por mililitro del substrato.

15.-

20.-

De estos datos, calculóse el porcentaje de mortandad, en la forma descrita en el artículo aparecido en "Tappi", mencionado anteriormente. La diferencia entre el recuento del substrato del control (sin ningún toxicante) y el recuento obtenido del substrato que contiene el toxicante, es dividido por el recuento correspondiente al substrato de control, a fin de dar la fracción que ha sido muerta la que luego es convertida en "porcentaje de mortandad" multiplicandola por 100. Un porcentaje de mortandad de 80 por ciento, o aun mayor representa un toxicante útil, y no necesariamente indica que una mortandad mayor es mejor o más deseable.

25.-

30.-

Los compuestos incluidos en los ensayos en este ejemplo fuerón los siguientes:

239752₂₄ E



- A - N-metilditiocarbamato de potasio.
- B - N,N-dimetilditiocarbamato de potasio.
- C - N-etilditiocarbamato de potasio.
- D - N,N-dietilditiocarbamato de potasio.
- 5.- E - N-n-propilditiocarbamato de potasio.
- F - N-isopropilditiocarbamato de potasio.
- G - N-n-butilditiocarbamato de potasio.
- H - N,N-di-n-butilditiocarbamato de potasio.

10.- Los resultados de estos ensayos aparecen en la siguiente tabla como porcentaje de mortandad a concentraciones en p.p.m. de los compuestos. Todos los compuestos que fueron ensayados fueron preparados en la forma de soluciones acuosas conteniendo 36 por ciento por peso de los compuestos, a excepción de compuestos G y H, que fueron preparadas a concentraciones de 18 por ciento, pero todos los compuestos fueron ensayados a la misma concentración. Se notará que las series de concentraciones que son reportadas en la tabla representan los equivalentes de 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 2,0; 4,0; 8,0; y 16,0 p.p.m. de una solución del compuesto a 36 por ciento.

15.-

20.-

		Porcentaje de mortandad del compuesto-							
Concentración		A	B	C	D	E	F	G	H
<u>P. p. m.</u>									
25.-	0,072	47	99	52	42	17	13	31	36
	0,144	85	92	35	38	67	57	15	25
	0,216	96	68	30	40	63	29	70	43
	0,288	99	68	89	86	90	62	18	71
	0,360	99	72	78	42	95	91	12	0
30.-	0,720	99	76	99	2	91	86	38	14
	1,440	99	96	99	18	98	99	37	98
	2,880	100	100	100	66	99	98	71	51
	5,760	99	100	100	34	99	98	40	30



Los precedentes resultados indican que estos varios mono y dialquilo substituides ditiocarbamatos, esos que contienen solamente un N-alquilo substituyentes y esos en que su solo N-alquilo substituyentes contiene menos de cuatro átomos de carbono, con los más consistentemente activos contra las bacterias ferruginosas en todo el rango de concentración que fué estudiado. Los resultados para el compuesto B (N,N-dimetilditiocarbamato) indica una inversión que excluye el uso de ese compuesto de una manera industrialmente satisfactoria.

EJEMPLO 2.

El propósito de este ejemplo fué el de determinan el efecto, si alguno, que los N-monoalquiloditiocarbamatos pueden tener, cuando se usan juntos con otros toxicantes que tienen una elevada actividad contra los organismos formadores de limo, tales como especies del género Aerobacter y Pseudomonas, en el método de ensayo del substrato de pulpa descrito por John W. Appling, N. Jean Ridenour, y Stanley J. Buckman, al que se ha hecho referencia en el ejemplo 1.

Los ensayos en este ejemplo se llevarón a cabo en las mismas botellas de delución de 180-ml. que fuerón usadas en el ejemplo 1, a cada una de las cuales se le añadió una porción alícuota de un barro acuoso de madera de "spruce" molida, conteniendo 1 por ciento por peso (base seca) de fibras de madera. Las botellas conteniendo el substrato de pulpa fuerón esterilizadas y a cada una se la añadió las siguientes substancias en el orden que se indica a continuación:

1.- El agua destilada estéril requerida en cada caso individual para llevar el peso total del contenido de cada botella a 50 gramos, luego de que todas las subsiguientes adiciones que a continuación se especifican (incluyendá la inoculación con la suspensión acuosa del orga-



nismo utilizado para el ensayo) han sido hechas.

- 5.- 2.- Un mililitro de una solución estéril al 2,0 por ciento por peso de apresto de resina. Apresto de resina es el jabón pastoso de sodio de resina que contiene aproximadamente 20 a 30 por ciento de resina libre y 30 por ciento de agua. Un apresto de resina conveniente es el conocido por 70 D, preparado por el Papermaker's Chemical Department, Hercules Powder Co., de Kalamazoo, Michigan.
- 10.- 3.- Una solución del toxicante o del agente de control a ser calculada en tales volúmenes individuales para la concentración deseada en cada ensayo; la cantidad es computada en partes por millón, por peso.
- 15.- 4a.- Una solución estéril de alumbre en una cantidad que haya sido predeterminada a fin de que acuse un pH entre 5,0 y 5,5. Esta solución por lo general es una que contiene 0,4 gramos de alumbre hidratado utilizado para la elaboración de papel ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$) por cada 100 gramos o alternativamente, lo que sigue (4b):-
- 20.- 4b.- Soluciones estériles de sales "buffer" a fin de regular el substrato a otros valores de pH, de ser necesario en la forma que a continuación se describe.
- 25.- 5.- Inoculación consistente de un mililitro de una suspensión acuosa del organismo utilizado para el ensayo. Los dos organismos usados fueron Aerobacter aerogenes y Pseudomonas aeruginosa. Cada suspensión fué preparada cosechando, de cultivos de agar nutriente que habían sido incubados por 24 horas a 37°C., tales cantidades de células en agua destilada estéril para proveer un recuento de células en exceso de aproximadamente 1,000,000 por mililitro.
- 30.-

En los casos en que sales "buffer" fueron añadidas (4b. citados arriba), agregose en la forma alícuota de proporciones de 0,2-mol. Estas soluciones "buffer" fueron cada



una preparada mezclando las cantidades de cada una de las soluciones de 0,2 mol que son especificadas en las tablas para "Buffers" standards" publicadas para obtener mezclas que tengan el pH deseado. Aunque, añadiendo 5 mililitros de cada mezcla "buffer" sin diluir a cada muestra de sustrato de pulpa, cada una contenía solamente una fracción (1/3 ó menos) de la cantidad de las sales "buffers" que estarían presentes en la mezcla "buffer standard" a esa concentración, esto carecía de importancia, ya que el valor de pH de una mezcla "buffer" no cambia substancialmente al ser diluida y las cantidades de sales "buffer" presentes en cada uno de los sustratos de pulpa se hallaban en las proporciones correctas el uno con respecto al otro. Los valores de pH de los "buffered" sustratos de pulpa resultantes, fueron también controlados electrométricamente.

Las mezclas "buffer" usadas para abarcar los diversos rangos de pH fueron preparadas de las siguientes soluciones:

pH 4,0 a 5,0 Soluciones de 0,2 M de (1) biftalato (ftalato ácido) de potasio y (2) hidróxido de sodio.

pH 6,0 a 8,0 Soluciones de 0,2 M de (1) fosfato monopotásico y (2) hidróxido de sodio.

Las mezclas "buffer" que se utilizarón son aquellas que corrientemente se describen como Soluciones "Buffer" de Clark y Lub, para cuyas composiciones exactas debiera consultarse las tablas (ver por ejemplo, Snell y Snell), "Colorimetric Methods of Analysis" D. Van Nostrand Co., Nueva York, 1948, tercera edición, Vol. I, páginas 170-177).

Las tres composiciones usadas en este ejemplo son las que siguen:

K - Una composición consistente de una solución acuosa que contiene 20,0 por ciento por peso de cianoditioimidocarbamato de sodio y 7, 5 por



ciento por peso de etilenodiamina.

5.- L - Una composición consistente de una solución acuosa que contiene cada uno de los dos ingredientes activos de la Composición K en las proporciones de 13,1 por ciento y 4,9 por ciento respectivamente, y que contienen, además 18 por ciento por peso de N,N-dimetilditiocarbamato de potasio.

10.- M - Una composición consistente de una solución acuosa que contiene cada uno de los dos ingredientes activos de la Composición K en las proporciones de 13,1 por ciento y 4,9 por ciento respectivamente, y que contiene además 18 por ciento por peso de N-metilditiocarbamato de potasio.

15.- Después de añadir a las botellas el organismo utilizado para el ensayo estas fueron dejadas a reposar durante un período de entre 18 y 20 horas a una temperatura de incubación de 37°C., a cuyo momento extrajose una porción del contenido de cada botella, diluyéndolo y sembrándolo en un medio nutriente de agar, incubándolo durante 48 horas a 37 ° C. El número de colonias existentes en cada placa fué determinado, convirtiéndose los resultados en el número de colonias por mililitro del substrato.

20.- Aunque los ensayos fueron llevados a cabo sobre un amplio rango de valores de pH, solamente los resultados al pH 6,5 que son típicos, aparecen en la tabla que sigue. Los resultados (reportados como "porcentaje de mortandad") obtenidos a las concentraciones especificadas y a un valor de pH de 6,5 estén compilados en la precedente lista de composiciones:

25.- Organismo y concentración Porcentaje de mortandad al pH 6,5 por composición

Aerobacter aerogenes

P. p. n.

239752²



	K	L	M
1	32	15	0
2	42	38	0
3	88	75	85
5.-	4	84	25
	5	81	19
	6	86	58
	8	88	44
10.-	10	82	61
	16	87	68
	20	87	33
<u>Pseudomonas aeruginosa</u>			
<u>P. p. M.</u>			
15.-	5	12	35
	10	89	35
	20	77	0
	40	22	0
	60	7	87
20.-	80	0	99
	100	42	87
	120	88	83
	140	95	94
	200	97	95
			100

25.-

Los precedentes resultados indican que N-metilditiocarbamato (composición M) no afecta la actividad del cianoditioimidocarbamato (composición K) contra cualquiera de estos organismos formadores de limo mientras que el N,N-dimetilditiocarbamato de potasio (composición L) perjudica la actividad inherente del cianoditioimidocarbonato.

30.-

Para fines de comparación cada una de estas tres composiciones fué también ensayada contra Sphaerotilus na-



tans en agua corriente (en preferencia al substrato de pulpa) de acuerdo con el método descrito en el ejemplo 1, con los resultados expuestos en la siguiente tabla:

Porcentaje de mortandad al pH 6,9 por composición

5.-	Organismo y concentración.	K	L	M
	<u>Sphaerotilus natans</u>			
	<u>P. p. m.</u>			
	0,6	13	99	87
	1,0	43	96	99
10.-	2,0	20	96	99
	3,0	53	74	99
	5,0	23	73	99
	7,0	53	79	99
	10,0	53	71	100
15.-	15,0	71	77	99
	20,0	78	77	99
	25,0	72	100	99

Los precedentes resultados indican que el N-metilditiocarbamato de potasio (composición M) es altamente activo contra Sphaerotilus natans y que la Composición L, que contiene N,N-dimetilditiocarbamato de potasio, representa solamente un progreso limitado sobre la Composición K, la cual es desprovista de ambos ditiocarbamatos.

Cuando las composiciones publicadas en la presente invención son usadas para el control de las bacterias ferruginosas y otros microorganismos formadores de limo en las operaciones de la fabricación de papel, ellas son preferiblemente añadidas continuamente a las aguas de proceso por 8 a 24 horas durante cada período de 24 horas, en tales cantidades para proveer en el agua una concentración de entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 20 p.p.m. de las sales solubles en agua de ácido N-alquilditiocarbamato



4

5.-

mico y, cuando usadas con esto, aproximadamente una cantidad igual de la mezcla de la alquilenodiamina con el cianoditiocarbamato soluble en agua u otro toxicante. Estas adiciones se pueden hacer a cualquier lugar en el proceso, por ejemplo, a la batidora, a la mezcladora de primeras materias o a las aguas blancas retornadas al foso de alambre o al ventilador de bomba.

10.-

Resulta conveniente el hacer reciclar y volver a utilizar las aguas blancas, ya que ellas contienen proporciones significativas de fibras y otros componentes de suministro, así como también calor y una porción del toxicante, todo, lo cual se debe conservar. Esto sólo podrá lograrse mediante el control adecuado del limo, ya que los sistemas curados, a los que se hace recircular la cantidad máxima

15.-

de aguas blancas, presentan problemas para el control del limo de mayor dificultad. Estos problemas probablemente son atribuibles al aumento en la cantidad de materiales nutrientes solubles, particularmente aquellos en la forma de azúcares, los cuales se acumulan en dichos materiales y también a su temperatura más elevada, los que generalmente son, más favorables para el crecimiento de los microorganismos.

20.-

Los términos "metal alcalino" y "metal alcalino térreo" han sido usados aquí de acuerdo con sus significados generalmente aceptados, e incluye el sodio, el potasio, el calcio, y el bario, así como también los demás metales menos comunes de estos grupos.

25.-

30.-

Por cuanto la anterior memoria descriptiva comprende ciertas formas preferidas de la invención, las cuales fueron seleccionadas meramente con fines ilustrativos, debe sobreentenderse que podrán realizarse variaciones y modificaciones clásicas de acuerdo con estas instrucciones sin apartarse de la invención o de su alcance, de acuerdo con lo definido por las reivindicaciones que corren agregadas.



1958

En resumen, la presente solicitud recaerá sobre las siguientes reivindicaciones:

- 5.- 1ª.- Nuevo procedimiento para la obtención de composiciones pesticidas útiles para el control de bacterias ferruginosas, caracterizado porque comprende una sal soluble en agua de un N-monoalquilo-substituido ácido ditiocarbámico, el radical de cuyo ácido posee menos de cuatro átomos de carbono, y un segundo agente toxicante activo contra otros microorganismos formadores de limo.
- 10.- 2ª.- Nuevo procedimiento, según la reivindicación anterior caracterizado porque consiste esencialmente en una sal soluble en agua de ácido cianoditioimidocarbónico y de un N-monoalquilo-substituido ácido ditiocarbámico, el radical del cual posee menos de cuatro átomos de carbono, y una cantidad de una alquilenodiamina en una proporción molecular que no es substancialmente en exceso de 1,5 moles por mol del cianoditioimidocarbonato.
- 15.- 3ª.- Nuevo procedimiento, según la reivindicación 2ª., caracterizado porque la sal soluble en agua de ácido cianoditioimidocarbónico está presente en una cantidad entre aproximadamente 5 y aproximadamente 20 por ciento, por peso y la sal soluble en agua de un N-monoalquilo-substituido ácido ditiocarbámico en una cantidad de aproximadamente 5 y aproximadamente 20 por ciento por peso.
- 20.- 4ª.- Nuevo procedimiento, según la reivindicación 1ª., caracterizado porque consiste esencialmente en una solución acuosa que contiene aproximadamente 13,1 por ciento por peso de cianoditioimidocarbonato de sodio, aproximadamente 4,9 por ciento por peso de etilenodiamina y aproximadamente 18,0 por ciento por
- 25.-
- 30.-



peso de N-metilditiocarbamato de potasio.

- 5.- 5ª.- Nuevo procedimiento, según las reivindicaciones anteriores caracterizado porque comprende agregar al agua en tales sistemas una sal soluble en agua de un N-monoalquilo-substituído ácido ditiocarbámico, el radical alquilo del cual posee menos de cuatro átomos de carbono, en una cantidad suficiente para inhibir el desarrollo y proliferación de las bacterias ferruginosas.
- 10.- 6ª.- Nuevo procedimiento, según la reivindicación 5ª., caracterizado porque la cantidad del N-monoalquilo-substituído ditiocarbamato es entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 20 partes por millón del agua.
- 15.- 7ª.- Nuevo procedimiento, según las reivindicaciones 1ª a 4ª., caracterizado porque el paso que comprende el añadir al agua de proceso una sal, soluble en agua de un N-monoalquilo-substituído ácido ditiocarbámico, del cual, el radical alquilo substituyente contiene menos de cuatro átomos de carbono, en una cantidad suficiente para inhibir, el desarrollo de las bacterias ferruginosas allí presentes.
- 20.- 8ª.- Nuevo procedimiento, según la reivindicación 7ª., caracterizado porque para la producción de papel se hace en una suspensión acuosa de pulpa celulósica que es normalmente susceptible a deterioración por las bacterias ferruginosas, que comprende el añadir al agua de los sistemas de hacer papel una pequeña porción de una sal soluble en agua de un N-monoalquilo-substituído ácido ditiocarbámico, el radical alquilo del cual tiene menos de cuatro átomos de carbono, en una cantidad suficiente para inhibir el desarrollo de las bacterias ferruginosas, y también tratando la pulpa de acuerdo con el procedimiento convencional de fabricar papel.
- 25.-
- 30.- 9ª.- Nuevo procedimiento, según las reivindicaciones 7ª



5.- y 8ª., caracterizada porque para la producción de papel el método de inhibir el deterioramiento causado por el desarrollo de tales bacterias ferruginosas en tales suspensiones de la pulpa, que comprende añadir a los fluidos acuosos entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 20 parte por millón de la sal soluble en agua de un N-monoalquilo-substituido ácido ditiocarbámico, el radical alquilo del cual tiene menos de cuatro átomos de carbono.

10.- 10ª.- Nuevo procedimiento, según la reivindicación 9ª., caracterizado porque la suspensión acuosa de pulpa celulósica destinada a ser usada en la producción papel o cartón, normalmente es susceptible al deterioro microbiológico por las bacterias ferruginosas para el propósito de inhibir tal deterioración, entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 20 partes por millón de un N-monoalquilo-substituido ácido ditiocarbámico, el radical alquilo del cual tiene menos de cuatro átomos de carbono.

20.- 11ª.- Nuevo procedimiento, según las reivindicaciones 7ª, 8ª y 9ª., caracterizado porque las aguas blancas empleadas en la manufactura de papel, contienen una sal soluble en agua de un N-monoalquilo-sustituido ácido ditiocarbámico, el radical del cual tiene menos de cuatro átomos de carbono, en una cantidad suficiente para inhibir el desarrollo de las bacterias ferruginosas allí presentes.

25.- 12ª.- NUEVO PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES PESTICIDAS UTILES PARA EL CONTROL DE BACTERIAS FERRUGINOSAS.

Según se describe en la presente memoria que consta de veintinna hojas escritas a máquina por una sola cara.

30.- Madrid a 24 ENE. 1958