

17 J



302572

PATENTE DE INTRODUCCION

por 10 años

por "Un método de obtención de composiciones germicidas" -  
a favor de Don Herbert C. STECKER, de nacionalidad norteamericana, domiciliado en: 1, Bridle Way, HO-HO-KUS, NEW JERSEY, (Estados Unidos de América del Norte).

- - - - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente memoria descriptiva corresponde a una patente de introducción destinada a proteger la explotación exclusiva de un método de obtención de composiciones germicidas que comprenden compuestos organoestaño con aminas orgánicas, y más específicamente productos de reacción de compuestos organoestaño con aminas orgánicas, incluyendo condensados de oxicompuestos y aminas de una colofonia.

Entre los compuestos de aminas orgánicas útiles para la preparación de los compuestos de estaño orgánicos obtenidos por el método de la presente patente están comprendidas las aminas primarias, y/o secundarias y/o terciarias de las especies alifática, aromática, hidroaromática, alquilorilo y heterocíclicas, así como las aminas



302572

poliméricas. Las aminas pueden contener oxi, halo, azufre, conteniendo (mercapto y otros) imina, glioxalidina, hidroxil, y/o amonio cuaternario (tal como cloruro amónico de N,N-dietilaminoetil-N,N',N'-tri-metilo) y otros grupos orgánicos substituídos. Ejemplos de compuestos amino útiles son el

5 2-amino-2-etil-1,3-propanodiol, aminas vendidas en el comercio bajo la marca "Ethomeen", ejemplificadas por

$C_{12}H_{25}NH(C_2H_4O)_4C_2H_4OH$  (Ethomeen C-15),  $C_{12}H_{25}NH(C_2H_4O)_9C_2H_4OH$  (Ethomeen C-20),  $C_{12}H_{24}NHC_2H_4OC_2H_4OH$  (Ethomeen C-12),

10  $C_{12}H_{25}NH(C_2H_4O)_{14}C_2H_4OH$  (Ethomeen C-25), y  $C_{18}H_{33}NHC_2H_4OC_2H_4OH$  (Ethomeen S-12), compuestos heterocíclicos conteniendo átomos reactivos de nitrógeno primarios y/o secundarios y/o terciarios en los núcleos o en grupos substituídos, condensados

15 dietanolamina, tal como ácido graso de nuez de coco dietanolamina condensado, amina de trialilo, trietanolamina, piridina, tris (hidroximetil) metano amino, aminas vendidas bajo la marca "Armeen" como las ejemplificadas por  $(C_{12}H_{25})_2NH$  (Armeen 2-C), dimetilaniлина, aminas vendidas bajo la marca

"Duomeen", como las ejemplificadas por  $(C_{18}H_{35}NHC_3H_7NH_2$  (Duomeen-T) y  $C_{12}H_{25}NHC_3H_7NH_2$  (Duomeen C), amina dimetil laureilo, tris (hidroximetil) aminometano  $[(CH_2OH)_3CNH_2]$ , y similares.

20

Los compuestos organoestaño a reaccionar con las aminas comprenden compuestos organo-estaño cuaternarios en los cuales los átomos de estaño están directamente unidos a grupos

25 alquilo, arilo, alquilarilo, alqueniло, alquiniло, alquadieniло, alquatrieniло, alquapolieniло, alquapolieniнило, alquaniнило, aril substituído, arilalquilo substituído, hidroxialquilo o alcoxialquilo y combinaciones de los mismos, como por ejemplo cloruro de estaño de tributilo, cloruro de estaño de trialilo, cloru-



- 3 - 302572

ro de estaño de trimetalilo, cloruro de estaño de triben-  
 cilo, cloruro de estaño de trifenilo, cloruro de estaño  
 de dibutiletotoxietilo, cloruro de estaño de difenilhidroxi-  
 metilo, bromuro de estaño de tributilo, cloruro de estaño  
 5 de trihexadienilo, cloruro de estaño de trilinolenilo; clo-  
 ruro de estaño de trioctadeciltetraenilo, cloruro de es-  
 taño de tridiacetilenilo, cloruro de estaño de trioctade-  
 ciltetraeno-15,16-inilo, cloruro de estaño de trioctinilo,  
 bromuro de estaño de trifenilo, cloruro de estaño de tri-p-  
 10 clorofenilo, cloruro de estaño de tritolilo, cloruro de es-  
 taño de tri-p-trifluometilfenilo, cloruro de estaño de  
 tri-p-nitrotolilo, bromuro de estaño de trinaftilo, bro-  
 muro de estaño de tristirilo, y los similares. Además del  
 cloro, el anión puede ser otro halógeno, acetato, sulfato,  
 15 bromuro, formiato, hidroxiacetato mono-, di-, o tri-cloro-  
 acetato, sulfato ácido, sulfato monoalkilo, mono- o di-  
 fosfato ácido, mono- o di-fosfatoalkilo y los similares.

De particular valía son los organometales derivados  
 producidos por reacción de compuestos organo-estaño con  
 20 condensados de compuestos oxirano y aminas de una colofonia.  
 En la destilación de aceite de trementina, trementina  
 cruda, aceite de trementina o aceite de resina, se ob-  
 tiene un residuo que es un tipo de colofonia que posee  
 como un importante constituyente el ácido abiético. De es-  
 25 te residuo puede obtenerse también, por métodos ya conoci-  
 dos, ácido dehidroabiético y otros compuestos de la colofonia.  
 Tal colofonia y compuestos de la colofonia (todos  
 los cuales serán referidos como "colofonia") pueden ser  
 aminados, por métodos conocidos, para producir aminas que



son denominadas comercialmente con el nombre de aminas de colofonia.

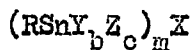
5 Se han establecido aminas de colofonia para condensar con compuestos orgánicos condensables conteniendo un radical oxirano para producir condensados de diversas estructuras y composiciones, que dependen de la naturaleza de los compuestos condensados, de sus propiedades y del número de moles y/o tipos de aminas de colofonia y/o compuestos condensables involucrados en la reacción. Por ejemplo, cuando la dehidroabietilamina, que es denominada comercialmente con el nombre de "Rosin Amina D", es condensada con óxido de etileno, se forma un derivado monoetanol N-sustituído, un derivado dietanol N-sustituído, y éteres polietilenglicol del derivado dietanol.

10

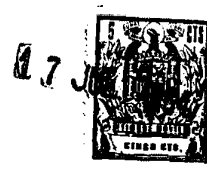
15 Estos condensados o aductos están denominados comercialmente con el nombre "Polyrad".

El método de la presente patente para la obtención de una composición germicida comprende la reacción de estos últimos condensados o aductos con una mitad órgano-metal que contiene estaño para producir compuestos de elevado valor convenientes para fungicidas, bactericidas, insecticidas, algaicidas, fitocidas y otras de tales composiciones. Ampliamente, tales compuestos, pueden ser representados por la fórmula:

20



25 en la cual R representa un grupo orgánico de la clase que consiste de radicales alkilo, alkenilo, alkinilo, aralkilo, arilo, alkadienilo, alkatrienilo, alkapolienilo, alkapolienilo, alkeninilo, arilo sustituido, arilalkilo sustituido



302572

hidroxialkilo, y alcoxialkilo, Sn representa un átomo de estaño originario de un compuesto anión órgano-estaño, estando dicho átomo directamente unido a un átomo de carbono de R, Y representa una amina aductiva con Z, Z representa un compuesto aductivo conteniendo un grupo oxirano, reactivo con Y, X representa un anión originario de dicho compuesto anión, b es un número que va de 1 a 140, representando la proporción molar de Y empleada en la reacción, c es un número que va de 0 a 40, representando la proporción molar de Z, mientras que m es un número que va de 1 a 3.

De lo que antecede se evidencia que "b" y "c" no necesitan ser números enteros y que "c" puede ser cero en cuyo caso la fórmula dada será escrita como



en la cual Y es una amina primaria o secundaria que reacciona con  $R_3SnX$ , formándose una sal de amina del compuesto órgano-metal. Las aminas terciarias, en reacción con los compuestos órgano-metal que llevan un anión, producen con dicho compuesto órgano-metal un compuesto cuaternario.

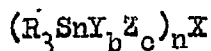
Como ejemplo del tipo de grupos orgánicos que han sido comprobados, convenientes por el radical "R", están el metilo, etilo, propilo, butilo, laurilo, allilo, metallilo, propargilo, bencilo, etoxietilo, hidroxietilo, hexadienilo, linolenilo, diocetilenilo, octadeciltetraenilo, octadeciltetraeno-15,16-inilo, fenilo, octinilo, p-clorofenilo, tolilo, p-trifluometilfenilo, p-nitrotolilo, naftilo, estirilo y los radicales similares. Compuestos convenientes como compuestos "Z" comprenden el óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, dióxido de butadieno, óxido de estireno, epiclorhidrina, y los similares. Aunque los compues-



- 6 - 302572

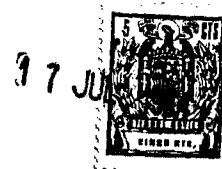
tos oxi condensables de bajo peso molecular, inferior a 200 son los más deseables, los compuestos de elevado peso molecular pueden ser empleados.

El método de la presente patente por el cual se obtienen las composiciones germicidas, consiste en calentar lentamente una amina de colofonia aducta ( $Y_b Z_c$ ), tal como el producto de condensación de abietilamina con óxido de etileno, en cantidades equimolales con un compuesto amónico de estaño tri-órgano tetravalente, tal como cloruro de estaño de tributilo, ( $R_3 SnX$ ), durante dos horas en un vaso apropiado, obteniéndose un producto que tiene la fórmula general:



en la cual R es un grupo orgánico hidrocarburo, tal como radicales alkilo, alkenilo, aralkilo, y arilo, que tienen de 4 a 18 átomos de carbono, Sn es un átomo de estaño originario del compuesto anión de estaño tri-órgano tetravalente, estando dicho átomo de estaño directamente unido a un átomo de carbono de R, Y es una amina de la colofonia aductiva con Z, Z es un compuesto oxirano alkileno reactivo con Y y que tiene un peso molecular de 44 acerca 200, X es un anión haluro, originario de dicho compuesto anión, b es un número de 1 a 140, que representa el coeficiente molal de Y, c es un número de 1 a 40, que representa la razón molal de Z, y n es un número de 1 a 3; y el compuesto así formado es adicionado en cantidades de 0.05 por cien o mayores a en materiales no terapéuticos de manera de inhibir el desarrollo de hongos y bacterias en los mismos.

La producción de una composición específica, amina de



- 7 - 302572

abietilo- óxido de etileno condensada es calentada con cloruro de estaño de tributilo, lentamente, para producir una materia germicida para uso no terapéutico.

5 Una de las composiciones bactericidas preferidas obtenidas por el método de la presente patente es la compuesta por una mezcla de cantidades determinadas del compuesto organoestaño cloruro de estaño tributilo (que designaremos seguidamente como TBTC) con la amina orgánica, siendo esta composición una vez purificada por métodos convencionales  
10 empleada en la agricultura y en los desagües industriales. La "Rosin Amina D" será indicada como "RAD".

Los ejemplos que se dan en la tabla I muestran varias fases de las composiciones obtenidas por el método de la presente patente. La primera columna después del número del  
15 ejemplo es la cantidad del cloruro de estaño de tributilo (TBTC) que reacciona con la cantidad especificada de amina de las dos columnas anexas. La siguiente columna especifica el estado físico del producto de reacción, mientras la sucesiva columna indica el peso molecular del producto de reacción. En la última columna está especificada  
20 la actividad germicida del producto de la reacción por término medio de tres valores experimentales. Los datos fueron obtenidos por maceración durante 5 minutos de discos de algodón (de 10 milímetros de diámetro) en una solución  
25 de 0.1 por cien alcohólica del germicida, escurriendo y secando. Los discos fueron entonces colocados en agar nutritivo "Difco" sembrado con S.aureus (24 horas de cultivo en el caldo nutritivo) y las láminas fueron incubadas a 37 grados centígrados durante 24 horas. Las zonas de inhibición alre-



302572

dedor de los discos fueron medidas en milímetros.

T A B L A I

Ejem- plo Nº	TBTO gra- mos	Amina	gra- mos	Estado	Peso molecu- lar	Zona de in- hibi- ción
11	13	2-amino-2-etil-1,3 propanodiol	4.8	sólido	444	16
2	13	"Ethomeen C-15"	16.2	líquido	730	14
3	32.5	Acido Dietanolamina laurico	30.5	- -	630	14
4	13	Triallilamina	5.5	- -	402	12
5	13	Trietanolamina	5.9	Sólido	474	13
				ceroso		
6	26	Piridina	6.4	Líquido	404	12
7	13	Tris (hidroximetilo) amino metano	4.8	sólido	446	14
				ceroso		
8	13	"Armeen 2-C"	14.1	- -	678	12
9	13	"Ethomeen C-20"	25	líquido	950	14
10	13	"Ethomeen C-12"	10.8	- -	598	12
11	13	"Ethomeen S-12"	14.1	- -	678	14
12	13	"Duomeen T"	13	Sólido	650	12
				ceroso		
13	13	Dimetilanilina	14.8	Líquido	446	14
14	13	Lauril dimetil amina	8.5	- -	538	12
15	13	"Ethomeen C-25"	33.8	- -	1150	12
16	13	"Duomeen C"	9.7	Sólido	568	12
				ceroso		
17	32.5	Rad + "Polyrad 0515" M.W.	48.5	Líquido	- -	14

Se notará que todos los compuestos de la lista de la Tabla I son germicidas muy eficaces.



T A B L A II

E- Jem: pl.0 na:	Organo: metal: Grm.:	Condensado	Grm.:	refrac: ción: a 15 gra- dos centí- grados: grados:	grave: dad es: péci- fica 20 gra- dos centí- grados:	Solubili- dad Etas: nol (1:00) (1:00)
:18	TBTC	:32.5:RAD+5 mol epi- :clorhidrin	:78.0:1.526:1.187	S	:Insolu- :ble	
:19	TBTC	:32.5:RAD+11 mol óxido :estireno	:43.6:Sólido :do	S	: - -	
:20	TBTC	:8.1:RAD+20 mols óxi- :do de propileno:	:39.2:1.4484:1.006	S	:Disper- :sable	
:21	TBTC	:32.5:RAD+3 mols óxi- :do de propileno:	:49.0:Sólido :do	S	:Insolu- :ble	
:22	TBTC	:32.5:RAD+4 mols óxi- :do de propileno:	:54.8:Sólido :do	S	: - -	
:23	TBTC	:32.5:RAD+5 mols óxi- :do de propileno:	:60.7:Sólido :do	S	:Disper- :sable	
:24	TBTC	:32.5:RAD+8 mols óxi- :do de propileno:	:78.1:1.503:1.047	S	: - -	
:25	TBTC	:16.3:RAD+10 mols óxi- :do de propileno:	:44.9:1.493:1.046	S	: - -	
:26	TBTC	:16.3:RAD+11 mols óxi- :do de propileno:	:47.8:1.497:1.045	S	: - -	
:27	TBTC	:32.5:RAD+1 mol óxido: :S butileno	:38.8:Sólido :do	S	: - -	
:28	TBTC	:32.5:RAD+5 mols óxi- :dos S butileno	:67.6:1.514:1.091	-	: - -	
:29	TBTC	:32.5:"Rosin Amine D":	:31.6:Sólido :do	S	:Insolu- :ble	
:30	TBTC	:32.5:"Polyrad" 0100	:36.0:1.532:1.152	S	: - -	
:31	TBTC	:32.5:"Polyrad" 0200	:40.2:1.534:1.152	S	: - -	
:32	TBTC	:32.5:"Polyrad" 0500	:53.5:1.525:1.153	S	:Disper- :sable	
:33	TBTC	:32.5:"Polyrad" 0515	:48.5:1.528:1.146	S	: - -	
:34	TBTC	:32.5:"Polyrad" 1100	:79.9:1.516:1.139	S	:Soluble:	
:35	TBTC	:16.3:"Polyrad" 2000L	:66.5:1.505:1.33	S	: - -	
:36	TBTC	:8.1:"Polyrad" 4500	:53.0:1.490:1.132	S	: - -	
:37	TBTC	:32.5:RAD-1 mol óxi- :dos butileno :mezclados	:38.8:Sólido :do	S	:Insolu- :ble	
:38	TBTC	:32.5:RAD-5 mols óxi- :dos butileno :mezclados	:67.6:1.528:1.113	-	: - -	



	Organoestano	Condensado	Grm.	refracción	índice de refracción	solubilidad
39	Cloruro de triallil tin	"Polyrad"	27.7	0515	48.5:1.520:1.163	S : Dispersable
40	Cloruro de trime tallil tin	"Polyrad"	31.9	0515	48.5:1.536:1.157	S : - -
41	Cloruro de tribencil tin	"Polyrad"	42.7	0515	48.5:Sólido	S : - -
42	Cloruro de trifencil tin	"Polyrad"	38.5	0515	48.5:Sólido	S : - -

Otros materiales eficaces derivados de compuestos de "RAD" y "Polyrad" están indicados en la Tabla II. La segunda columna de la Tabla II especifica el organoestano (R<sub>3</sub>Sn) y da los pesos del mismo usado, la tercera columna especifica la naturaleza del condensado (YZ) y da el peso del mismo usado. Las columnas restantes dan las propiedades de la composición germicida obtenida por el método de la presente patente. No siendo de otro modo indicado, el producto es un líquido. Los "Óxidos de Butileno S" representan una mezcla comercial de óxidos de butileno de cadena recta. Los números después de "Polyrad" son indicaciones comerciales.

La eficacia de las composiciones germicidas obtenidas por el método de la presente patente, en comparación con otras composiciones germicidas comerciales se evidencia en la Tabla III. Aquí, las pruebas de actividad fungicida y bactericida se



17 JUL

- 11 - 302572

hicieron por triplicado empleando soluciones alcohólicas de los germicidas que alcanzan diluciones de 1000 p.p.m. a 0.01 p.p.m. Unos discos de papel de 10 milímetros de diámetro fueron macerados en las soluciones enjuagados y secados. Platos Petri de 10 milímetros sembrados con cada organismo en agar nutritivo fueron inoculados durante 24 horas a 37 grados centígrados con estos discos y la concentración más baja que tiene actividad germicida fué anotada en la tabla. Los resultados, en partes por millón, dados por los cinco germicidas probados fueron los siguientes:

T A B L A III

Organismo	Com- puesto de la Tabla I	Grado de he- xaclo- rofeno	TMMD <sup>1</sup>	Salici- lanil- da -	Triclo- rofe- nol	2,4,6
S. aureus	0.1	2	25	50	3	
S. albus	0.1	2	25	50	3	
B. subtilis	0.1	2	35	45	3	
L. casei	0.1	10	50	45	3	
S. faecalis	1.0	40	35	50	3	
A. aerogenes	1.0	10	50	45	200	
S. typosa	0.1	10	50	50	3	
E. Coli	0.1	50	50	50	3	
P. vulgaris	0.1	40	50	50	3	
B. ammoniagenes	0.1	40	25	45	200	
A. niger	0.3	50	50	50	20	
P. expansum	0.05	50	50	50	30	
T. mentagrophytes	0.05	50	25	50	20	

TMMD = grado del disulfuro de tetrametiltioramio

Entre los usos de los compuestos obtenidos por el método de la presente patente está el de controlar el mocho y baba de la pulpa de papel, el control de mohos en las harpilleras o sacos de papel y en lonas, el control de thrips y aphids en los rosales, así como el control de bacterias y

17 JUL



- 12 -

302572

hongos que enferman los arbustos y árboles. Otros usos comprenden composiciones roedinticidas, composiciones para la sanitización de alfombras y tapicerías, preparados contra polillas, y el control de insectos tales como escarabajos, 5 lepidos y otros. Para tales usos los compuestos están de preferencia disueltos o dispersados en un medio acuoso en la concentración de 0.05 a 1 por cien, o hasta 5 e incluso 10 por cien, según el tipo de efecto que se desee obtener en las consideraciones de precio. Solubilizadores tales 10 como el alcohol, éteres o ésteres glicoles, ketonas, y similares, pueden ser adicionados a la solución cuando su acción fitocidal no es un factor. En los casos en que el agua no es conveniente, el germicida puede ser dispersado en un disolvente no acuoso tal como nafta o hidrocarburos 15 clorados. Las composiciones germicidas obtenidas por el método de la presente patente, que han sido expuestas aquí, son plenamente eficaces contra las bacterias, hongos, algas, gram-positivas y gram-negativas, y contra un amplio número de insectos y otro tipo de parásitos.

20 Se ha comprobado que los germicidas más convenientes se obtienen cuando reacciona el anión que lleva el compuesto organoestaño con un compuesto amina orgánico que tiene un peso molecular entre 31 y 6000, de preferencia entre 50 y 1500.

25

#### N O T A

Por la patente de introducción a que se refiere la presente memoria descriptiva se REIVINDICA la explotación exclusiva de:

1.- Un método de obtención de composiciones germicidas,



que consiste en calentar lentamente una amina de colofonia aducta ( $Y_b Z_c$ ), en cantidades equimolales con un compuesto amónico de estaño tri-organo tetravalente ( $R_3 SnX$ ), durante dos horas en un vaso apropiado, obteniéndose un

5 producto que tiene la fórmula general  $(R_3 SnY_b Z_c)_n X$  en la cual R es un grupo orgánico hidrocarburo, tal como los radicales alkilo, alkenilo, aralkilo y arilo que tienen de 4 a 18 átomos de carbono Sn es un átomo de estaño originario del compuesto anión estaño tri-organo tetravalente, es-

10 tando dicho átomo de estaño directamente unido a un átomo de carbono de R, Y es una amina de colofonia aductiva con Z, Z es un compuesto oxirano alquileno reactivo con Y y que tiene un peso molecular de 44 a cerca 200, X es un anión haluro originario de dicho compuesto anión, b es un número

15 de 1 a 140, que representa el coeficiente molal de Y, c es un número de 1 a 40, que representa la razón molal de Z, y n es un número de 1 a 3; producto que es adicionado en cantidades de 0.05 por cien o mayores en los materiales no terapéuticos, quedando así establecida la composición germicida.

20

2.- Un método, tal como el especificado en 1, caracterizado por el hecho de que la composición comprende un condensado óxido de etileno-amina de colofonia estaño tributlado.

25 3.- Un método, tal como el especificado en 1, caracterizado por el hecho de que la composición comprende un material no terapéutico sometido a deterioración por la acción de los microbios y de 0.05 por cien a 10 por cien de un compuesto organometálico de un anión que lleva el compuesto



estaño tri-órgano tetravalente y un producto de condensación de una amina de colofonia con un óxido de alquileno de peso molecular inferior de 200.

5 4.- Un método, tal como el especificado en 1, caracterizado por el hecho de que la composición comprende un material no terapéutico sometido a deterioración por la acción de los microbios y de 0.05 por cien a 10 por cien de un compuesto organometálico de cloruro de estaño de tributilo y un producto de condensación de una amina de colofonia y óxido de etileno.

10

5.- "Un método de obtención de composiciones germicidas".

Consta la presente memoria descriptiva de catorce hojas foliadas, escritas por una sola cara.

Barcelona, 17 de Julio de 1964.

P. p. de Don Herbert C. STECKER,

J. BONET DEL RIO  
P. P.