



PATENTE DE INVENCION.

99-B.23/103-B.36.

302797

Memoria Descriptiva 302797

sobre:

" Procedimiento para la protección contra los mohos
de las materias atacables por estos organismos".

Solicitante: SOCIETE NATIONALE DES PETROLES D'AQUITAINE, entidad
francesa, residente en 16, Court Albert 1 er, Paris,
8°, Francia.

Este invento se refiere a una nueva composición fun-
gicida y, muy particularmente, a una composición aplicable
a la protección de diversos materiales contra su invasión
por hongos, sobre todo inferiores.

5. El problema de la lucha contra los mohos y otros



- hongos, que se presenta en no pocas ramas de la actividad humana, ha recibido diversas soluciones, poniendo en juego- según los casos- diferentes productos, cuya mayor parte son más o menos tóxicos o nocivos para el hombre y los animales domésticos. Entre los tratamientos anticriptogámicos, practicados a gran escala actualmente, hay, por ejemplo, el de la madera, que es importante de preservar contra la acción de hongos inferiores. Se sabe, en efecto, que la albura de muchas esencias, particularmente de los resinosos y de los álamos, es rápidamente invadida, después de la tala o del corte en trozos o tablas, por una coloración azul-negra; este "azuleo" es debido a la invasión de las células de la albura por los filamentos de algunas de las numerosas especies de hongos Ascomycetos pertenecientes al género *Ceratostyxis* conocido igualmente bajo los nombres de *Ceratostomella* o de *Ophiostoma*.

- El presente invento aporta a la lucha contra los hongos indeseables un proceso cuyas ventajas principales son la inocuidad respecto al hombre, a los animales domésticos y las plantas cultivadas, y una fuerte actividad, unidas a la facilidad y la economía muy sensible de empleo de la nueva composición fungicida y fungistática. La nueva composición, al tiempo que conviene a aplicaciones sobre diferentes objetos o materiales que se trata de preservar de la proliferación de diversos hongos, es muy particularmente útil para la industria de las materias celulósicas y especialmente la de la madera; en efecto, por sus propiedades fungistáticas marcadas, esta composición permite conservar intactos las vigas, planchas, largueros y otros productos sin desbaratar del árbol abatido, hasta la ulterior utilización de estos



- productos, y ello sin el menor peligro o incomodidad para los aplicadores de la nueva composición. El invento permite así combatir, con gran facilidad y eficacia, los Ascomyctos más arriba mencionados. Por otra parte, la nueva composición presenta la ventaja de prestarse a una aplicación muy rápida, permitiendo ganar tiempo con relación a los tratamientos conocidos; es, en efecto, absorbida por las materias celulósicas más rápidamente que la mayor parte de los fungicidas clásicos.
- 5.
10. La nueva composición según el invento está constituida por tiourea o/ y uno o varios derivados de tiourea adicionados de una débil proporción de un agente tensioactivo.
15. En la continuación de la presente descripción se utiliza en general el término tiourea solo, a fines de simplificación, pero queda entendido que este compuesto puede ser parcial o completamente reemplazado por sus diferentes derivados, tales como sales de ácidos orgánicos o inorgánicos, tioureas alcooladas o ariladas sobre nitrógeno, etc.
20. La composición puede presentarse bajo una forma pulverulenta, constituida por polvo de tiourea íntimamente mezclado con un poco de un agente tensioactivo que puede en estado sólido, líquido o pastoso. Cuando el tratamiento se efectúa por espolvoreamiento de los objetos o materiales a proteger con la composición pulverulenta, es con frecuencia útil que esta última contenga una de las cargas conocidas, habitualmente empleadas en productos similares, por ejemplo sílice coloidal, arcilla, alúmina u otra materia, facilitando la aplicación.
- 25.
30. La nueva composición puede presentarse ventajosa-

mente en estado de solución más o menos concentrada, destinada a ser diluída en la concentración adecuada en el momento del empleo. Puede igualmente llevarse a la concentración prevista, por anticipado, para una utilización dada. Así,

5. las soluciones según el invento dan, lo más frecuentemente, una proporción de 0,1 a 10% en peso de sustancia activa.

10. Aun cuando la relación entre la tiourea y el agente tensioactivo pueda variar bastante ampliamente, esta por lo general comprendida entre 99,95/0,05 y 95/5, y, lo más a menudo, entre 99/1 y 99,9/0,1. La proporción del agente tensioactivo a utilizar depende en mucho de la naturaleza de este agente, principalmente de su poder humectante; depende igualmente de la naturaleza del líquido en el que quiera disolverse o dispersarse la composición pulverulenta para su aplicación.

15. En efecto, pueden emplearse diferentes líquidos, solventes de la tiourea, tales como, por ejemplo, alcoholes, cetonas, éteres, como el dioxano, los ésteres, etc., siendo, naturalmente, el agua el líquido más económico.

20. Para la aplicación líquida, puede también establecerse la composición bajo la forma de suspensión o de emulsión. En tal caso, pueden servir de vehículos líquidos tales como hidrocarburos alifáticos o aromáticos, por ejemplo esencia mineral, petróleo, benceno, tolueno, esencia de trementina u otro.

25. El medio acuoso particularmente favorable a la impregnación antifúngica de diversas materias celulósicas, como madera, juncos, paja, papel, algodón, yute, etc., es una solución acuosa de tiourea, acompañada de un agente tensioactivo, que constituye la forma preferida de la composición
- 30.

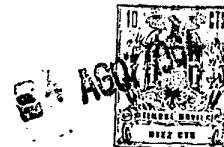


cuando se trata de proteger tales materias.

- Como agentes tensioactivos, pueden emplearse todos aquéllos que hacen descender fuertemente la tensión superficial entre la solución de tiourea y el material a tratar. Así, pueden entrar en la composición según el invento, las sales alcalinas o amoniacaes de los ácidos o alcoholes grasos sulfonados; la taurina y sus sales; los naftenatos alcalinos; las sales biliares; las aminas de ácidos grasos, en particular aminas cuaternarias; las sales alcalinas, amoniacaes o de aminas de los hidrocarburos sulfonados de cadena larga, como por ejemplo los conocidos en el comercio bajo el nombre de "TEEPOL"; los fenoles polioxietilados, alcoil-
5. aril-sulfonados, etc.
10.

- Sin embargo, se obtiene resultados particularmente buenos cuando el propio agente tensioactivo es un tiocompuesto y especialmente cuando está constituido por un derivado de un mercaptano.
15.

- Por ello, la forma preferida del invento comprende mezclas de tioureas con tioéteres de alcoil y de polietileno glicol. La tensioactividad conveniente se obtiene en general con alcoilos de pesos moleculares bastante elevados, particularmente de más de 6 átomos de carbono, siendo el número de grupos oxietileno, de preferencia, superior también a 6. Agentes conformes a la forma preferida del invento son particularmente a base de tioéteres de alcoilos que posean de 6 a 30, átomos de carbono en su molécula, por ejemplo los polietilenglicoles - tioéteres octílicos, nonílicos decílicos, undecílicos, lauricos, terdodecílicos, esteáricos, araquídicos, tetracosanoicos, ceróticos, etc., que contienen de 6 a 18 grupos oxietileno -OCH₂CH₂-.
20.
25.
30.



La aplicación de estos agentes especiales da lugar a una acción sinérgica con la de la tiourea, aumentando sensiblemente la eficacia de esta última. Aparte de esto, la presencia de un agente tensioactivo tiene por efecto mejorar y acelerar la extensión y la penetración de la composición sobre y dentro del material a proteger contra los hongos. Se ha comprobado que en presencia de un agente tensioactivo, basta una concentración en tiourea, sensiblemente menor para obtener el efecto fungistático buscado; el agente tensioactivo aumenta, pues, la eficacia de la tiourea. Por otra parte, la presencia de tal agente en el polvo de tiourea aporta la ventaja de disminuir fuertemente la tendencia del polvo a apelmazarse; en consecuencia, las composiciones pulverulentas según el invento, cuando se hallan almacenadas se comportan mejor, y son más fácilmente manipulables.

Como más arriba se indica, la tiourea puede ser acompañada o reemplazada, en las nuevas composiciones, por sus diferentes derivados como por ejemplo: metil-, etil-, dietil-, propil-, tripsopropilo-, fenilo-, difenilo-, bencilo-tiourea; sulfato, nitrato, fosfato, sulfito, perclorato, clorhidrato, formiato, acetato, propionato, oxalato, tartrato, etc., de tiourea o de una alcoil- o aril-urea. Estos compuestos se citan solamente a título de ejemplos no restrictivos, y debe quedar entendido que pueden utilizarse muchas otras tioureas sustituidas o combinadas.

Según una variante de la presente invención, no solamente puede impedirse el azuleo de la madera, sino, además, como consecuencia del mismo tratamiento, se facilita el despegue de la corteza del árbol.



- El procedimiento según esta variante del invento consiste en inyectar en el árbol vivo, con tiempo suficiente antes de abatir el árbol, un líquido apropiado, destinado a mejorar la conservación de la madera una vez abatido.
5. Según una forma de ejecución particular, dicho líquido de inyección, es decir, el producto activo, está constituido por una composición fungicida a base de tiourea o/y de uno o varios derivados de la tiourea.
10. Una nueva composición conforme al invento, particularmente eficaz y ventajosa, comprende la mezcla de un alcoil-sulfóxido con la tiourea o/y con uno o varios derivados de la tiourea, que pueden ser productos de sustitución sobre el nitrógeno.
15. Para efectuar la inyección, se perfora en el tronco del árbol, en una época determinada antes de su tala, cierto número de orificios de diámetro conveniente, y se introduce en estos orificios una cantidad dada del producto activo.
20. La época y el tiempo de tratamiento, el número de aberturas practicadas, la distancia de las citadas aberturas con relación al suelo, la proporción de agente activo a introducir, son función de cierto número de factores tales como, en particular, las diferentes- esencias de árbol, su dimensión, su edad, su altura y su diámetro.
25. De modo general, cuanto más importantes son el largo y el diámetro de un árbol de esencia dada, más se debe aumentar el número, el largo y el diámetro de los orificios practicados en el tronco. Puede indicarse, para fijar ideas,
30. que para un diámetro D de un árbol de longitud media, el



largo de los orificios puede estar comprendido por ejemplo entre $D/4$ y D , su diámetro es generalmente inferior a $D/5$, de preferencia próximo a $D/15$, la distancia que los separa de tierra puede variar entre $D/4$ y $3D$; el número de orificios puede ser, por ejemplo, de 2 a 10.

La inyección puede practicarse, por ejemplo, de quince días a tres meses antes de la fecha escogida para la tala del árbol. El periodo de tratamiento debe ser tanto más largo cuanto más elevado sea el árbol y cuanto más tarde la savia en transportar los productos según el invento. Durante este periodo, el llenado de los orificios puede repetirse tantas veces como sea necesario.

En la composición especial, según el invento que consiste en una mezcla de un dialcoilsulfóxido y una tiourea, los radicales alcoilos del dialcoilo-sulfóxido, pueden ser en particular: metilo, etilo, propilo, butilo, y sus homólogos superiores que contengan hasta 10 átomos de carbono. Se pueden emplear mezclas de varios dialcoilsulfóxidos diferentes. Por otra parte, excepción hecha de la propia tiourea, pueden utilizarse uno o varios de sus derivados, tales como, principalmente, tioureas mono- o polisustituídas sobre el nitrógeno por radicales hidrocarbonados- principalmente alcoilos-, o también sales de ácidos minerales u orgánicos de la tiourea o de sus derivados, como por ejemplo nitrato, formiato, oxalato de tiourea, etc.

Los dos compuestos de la mezcla especial pueden utilizarse bajo la forma de soluciones en el agua o, si da lugar a ello, en un solvente orgánico adecuado.



- Se pueden igualmente emplear emulsiones acuosas u orgánicas en presencia de agentes tensioactivos que permitan facilitar la impregnación de los vasos del árbol. Se utilizan, de preferencia, soluciones o emulsiones concentradas en agentes activos. La cantidad total de dialcoilsulfóxido y de tiourea (o/y derivados) así como las proporciones relativas de cada compuesto es preciso determinarlas para cada tipo de árbol en función de sus características dimensionales. Se aplican, por otra parte, las mismas observaciones a las demás composiciones que pueden inyectarse según el procedimiento del invento. El especialista determinará sin dificultad, después de algunas pruebas preliminares, las dosis convenientes de agentes activos. No obstante, en el caso de la composición especial arriba indicada, se aconseja inyectar en el árbol a talar una cantidad total de agentes activos que varía de 5 a 1000 g y de preferencia de 20 a 500 g por m³ de madera, hallándose la proporción de dialcoilsulfóxido por kg. de tiourea (o derivado calculado en tiourea) generalmente -cuando se trata, por ejemplo, del dimetilsulfóxido -de 1 a 5 kg.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

A fin de ilustrar el invento, se describen a continuación algunos ejemplos no limitativos de su realización.

EJEMPLO 1.

25. Se efectuaron ensayos de acción fungistática sobre 4 hongos diferentes, in-vitro, con una composición constituida por 99,2 partes en peso de tiourea y 0,8% de tioéter de terdodecilo y de polietileno glicol con un contenido de 11 grupos oxietileno-O-CH₂ -CH₂ - por molécula.
30. Se utilizó la técnica clásica por incorporación,



esto es, dilución creciente de la sustancia activa en un medio nutritivo.

5. Se efectúan dos series de pruebas respectivamente en tubos que contienen un medio líquido, y en cajas de Pétri sobre medio sólido, gelosado. Se emplean, como mínimo, 3 tubos y 3 cajas para cada una de las concentraciones a estudiar.

10. Se siembran los tubos y las cajas de Pétri estérilmente con un germen, a saber: un fragmento miceliano o esporas, del hongo estudiado. Se dejan los cultivos en la estufa a 24° C., en una humedad relativa de 97%, durante 6 días, después de lo cual se examina el contenido de los tubos y de las cajas.

15. Se observa entonces que los resultados siguientes son idénticos para los tubos y para las cajas de Pétri, es decir, en medio líquido y sólido.

	<u>Hongo.</u>	<u>Concentración en sustancia activa.</u>			
		0	0,1%	0,05%	0,01%
20.	Penicillium Funiculosum	††	†	†	†
	Penicillium cyclopium	††	0	††	††
	Fusarium bulbigenum	††	0	††	††
25.	Alternaria perti	††	0	†	†

†† designa una fuerte y † una débil proliferación del hongo sembrado; en tanto que 0 significa la completa ausencia de hongo.

30. Como se ve, la composición estudiada ejerce una acción fungistática completa en concentración de 0,1%,

302797



salvo por lo que respecta al *Penicillium Funiculosum* que parece más resistente.

EJEMPLO 2.

5. Se ha aplicado la técnica del ejemplo 1 con la misma composición fungicida en concentraciones de 0,1 a 0,3 % sobre el *Penicillium Funiculosum*.

Los cultivos obtenidos se presentaban, después de 6 días de incubación, como sigue:

	0% de sustancia activa (muestra)- fuerte proliferación		
10.	0,1%	"	- débil proliferación
	0,15%	"	- ninguna proliferación
	0,2%	"	- " "
	0,3%	"	- " "

15. De donde resulta que basta con una concentración de 0,15 % de tiourea y 0,0012 % de terdodecilmercaptano de 11 grupos oxietileno, para impedir todo crecimiento de *Penicillium Funiculosum*.

20. En pruebas similares con soluciones de tiourea, sin agente tensioactivo, no se impidió el crecimiento de *penicillium* completamente sino con una concentración de 0,3 %.

EJEMPLO 3.

25. Se sumergieron muestras de albura de Pino silvestre, de 30 x 10 x 5 mm, durante 20 minutos en una solución acuosa de la composición fungicida del ejemplo 1. Después de 1 mes de secado al aire, se rehumedecieron; después se las puso en contacto con cultivos puros de un hongo aislado de un Abeto de Douglas, sobre el cual este hongo había provocado un azuleo intenso. Después de 2 meses de ataque por los cultivos, se retiraron las plaquetas de los mismos y se examinaron.

30.

3027-7



Había 3 series de plaquetas:

- 1°.- muestras que habían sido sumergidas en agua que no contenía composición fungicida;
- 2°.- muestras que habían sufrido la inmersión en una solución a 3% de composición fungicida;
- 3°.- aquéllas cuya solución de tratamiento contenía 5 % de composición.

En los 3 casos, la madera absorbió alrededor del 21 % de su peso en agua durante la inmersión. Las plaquetas tratadas con la composición retuvieron las cantidades siguientes de esta última:

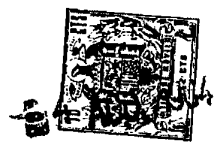
- 2°6,4 kg. por m³ de madera.
- 3°10,3 " " ".

En tanto que después de su retirada de los cultivos, las muestras (1°) estaban fuertemente azuladas y contenían numerosos filamentos micelianos en el interior de la madera, las plaquetas (2°) y (3°) no presentaban azuleo alguno, su totalidad no cambió y, si algunos filamentos se enganchaban a sus superficies, ninguno penetró en el interior de la madera. Se efectuaron ensayos análogos con soluciones a 3 y 5 % de tiourea sola, sin ningún agente tensioactivo; en este caso, las muestras tratadas con la solución 3 % presentaban un azuleo sensible, y sólo la solución 5 % permitió obtener el mismo resultado que el hallado bajo 2°, arriba indicado.

EJEMPLO 4.

Sobre unos lotes de 14 a 50 planchas de madera de pino, se efectuó el tratamiento que consistía en sumergir las planchas durante 10 segundos en un recipiente hemisilíndri-

302797



co, provisto de un torniquete para asegurar la circulación de las planchas, recipiente en el cual se encontraba una solución acuosa a 5% de la composición fungicida del ejemplo 1.

5. Se apilaron las planchas a continuación en montones, en cruz, y se dejaron en el exterior, en un lugar bastante húmedo en la linde de un bosque. Unas planchas de comparación, no tratadas, de iguales dimensiones, se pudieron igualmente en montón en el mismo lugar.

10. Después, respectivamente, de 42 y 68 días, entre mayo y julio, se determinó el porcentaje de las planchas azuleadas en superficie y en el interior; esta última observación se refería a la zona fresca después del desdoblamiento de cada plancha, es decir, después de su aserrado en dos planchas de mitad de grueso de la plancha inicial.

15. Las comprobaciones hechas se hacen figurar en el cuadro siguiente.

% de planchas azuleadas.

	<u>Planchas no tratadas</u>		<u>Planchas tratadas</u>	
	<u>Superficie</u>	<u>Interior</u>	<u>Superficie</u>	<u>Interior</u>
20. <u>Después de 68 días</u>				
Grueso 25 mm	100 %	100 %	28,5 %	9,5 %
" 40 mm	-	-	0	0
<u>Después de 42 días</u>				
Grueso 25 mm	100 %	100 %	0	0

25. EJEMPLO 5.

30. Se efectuaron pruebas análogas a las del ejemplo 4 con una solución a 3 % de la misma composición fungicida. La observación hecha después de 30 días no reveló la existencia de ninguna plancha azuleada, en tanto que todas las muestras no tratadas habían ya experimentado el azuleo.

302797



EJEMPLO 6.

- Sobre un pino de unos 15 m. de largo y 1,3 metro de circunferencia, destinado a ser talado, se practicó, 15 días antes de la corta, con ayuda de una perforadora mecánica, una serie de 4 orificios, todos dispuestos a una distancia de unos 75 cm. del suelo. Estos orificios se efectuaron en la corteza desde la albura hasta el corazón del tronco, de manera oblicua hacia abajo, según un ángulo de aproximadamente 45° con relación a la horizontal. Su diámetro era de aproximadamente 25 mm por una profundidad de aproximadamente 120 mm. Después de esta operación se introdujeron en cada abertura 50 ml. de una solución acuosa que contenía 150 g/l de tiourea, 1,2 g. de un agente tensioactivo constituido por tioéter de polietileno glicol y de terdodecilo, de 11 grupos oxietileno, y 500 g. de dimetil-sulfóxido. Después de la corta del pino, se observó que la corteza del árbol se desprendía prácticamente por sí sola al cabo de 2 o 3 días. Además, una sección de fuste, extraída del mismo árbol inmediatamente después del descortezamiento, no presentaba ningún azuleo después de una permanencia de 1 mes en un depósito de troncos expuestos a la intemperie.

N O T A.

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica debe hacerse constar que el procedimiento anteriormente indicado es susceptible de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren sus principios fundamentales. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Francia n° PV.943.758, con fecha de 5 de agosto de 1.963 y



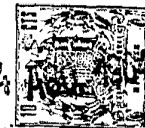
PV.947.320, con fecha de 12 de septiembre de 1,963, acogién-
dose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los con-
venios internacionales en vigor y siendo lo que constituye
la esencia del referido invento, y por lo que se solicita
5. Patente de Invención por 20 años en España, para "Procedi-
miento para la protección contra los mohos de las materias
atacables por estos organismos"; caracterizándose por lo si-
guiente:

10. 1.- "Procedimiento para la protección contra los
mohos de las materias atacables por estos organismos", carac-
terizado por el hecho de que las materias son tratadas por
una mezcla de tiourea, de una tiourea N-sustituída o de una
sal de tiourea, con una débil proporción de un agente tensioac-
tivo.

15. 2.-Procedimiento según la reivindicación 1, caracteri-
zado por el hecho de que la citada mezcla se disuelve en agua
a razón de 0,1 a 10 % en peso, y es secada la materia impreg-
nada de la solución así formada.

20. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-
terizado por el hecho de que la mencionada mezcla es disuel-
ta en un solvente, particularmente en un dialcoil-sulfóxido,
o en una mezcla de agua y de tal solvente, y por el hecho de
que es secada la materia impregnada de la solución así for-
mada.

25. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, apli-
cado a la protección de la madera, caracterizado por el he-
cho de que la mencionada mezcla es disuelta en agua adicio-
nada de di-alcoil-sulfóxido, y muy particularmente de dime-
tilsulfóxido, y se inyecta en el árbol vivo varios días an-
30. tes de la tala del árbol.



5. 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por el hecho de que la inyección tiene lugar de 15 a 90 días antes de la tala, siendo la cantidad de mezcla inyectada, de preferencia, de 20 a 500 g. por metro cúbico de madera.

10. 6.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por el hecho de que el agente tensioactivo es un tioéter de alcoilo y de polietileno glicol cuyo alcoilo contiene de 6 a 30 átomos de carbono, siendo el número de grupos oxietileno de 6 a 18 por molécula de mercaptano.

15. 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por el hecho de que la citada mezcla contiene de 95 a 99,95 partes en peso de tiourea o de derivado de tiourea por 5 a 0,05 partes en peso de agente tensioactivo.

20. 8.- Procedimiento para la protección contra los mohos de las materias atacables por estos organismos; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de dieciseis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 6^{ta} AGO. 1934

SOCIETE NATIONALE DES PETROLES D'AQUITAINE.

J. GOMEZ Y MODEY