

326585

PATENTE DE INVENCION

Case N° C-22908.

71 MAY 1950

326585



Memoria Descriptiva

sobre

"Procedimiento para la preparación de una composición
microbicida".

Solicitante: NAICO CHEMICAL COMPANY,
entidad norteamericana, residente en
6216 West 6th Place, Chicago, Estado de Illinois,
EE. UU. de A.

Este invento se refiere al control de
microorganismos presentes en medios flúidos acuosos,
mediante el empleo de determinadas combinaciones nue-
vas de microbicidas. Más especialmente, este invento
se relaciona con un método de inhibición y control

326585

-2-



de microorganismos en procedimientos industriales en los que se empleen sistemas acuosos, mediante la aplicación de combinaciones de bis-tiocianato de metileno y otras clases determinadas de materiales.

5. La inhibición y control del crecimiento y reproducción de microorganismos en medios acuosos derivados de la re-circulación de aguas de procedimientos industriales, se ha considerado desde muy antiguo, como un problema especialmente molesto. El
10. ambiente del verdadero medio acuoso es a menudo extremadamente conductor para la multiplicación y crecimiento rápido de estos microorganismos indeseables. Solo mediante el empleo de composiciones microbicidas cuidadosamente preparadas, para cada uno de los casos,
15. puede controlarse adecuadamente el crecimiento y reproducción de estos indeseables organismos, sin detrimento del procedimiento en el que se utiliza el agua. Sin un control eficaz, pueden presentarse en el sistema la pérdida de productos, la obtención de un producto inferior, la disminución del tiempo de producción, y
20. otros tipos de problemas costosos.

- Los problemas especiales inherentes al control microbiológico de un medio fluido acuoso, son muy distintos de los que implican el control de otros organismos perjudiciales en condiciones ambientales diferentes del agua. Por ejemplo, muchas veces, un producto químico se inactiva por completo por los medios especiales que lo rodean y contienen los microorganismos indeseables. Los compuestos tales como el óxido de etileno y la betapropiolactona, que son fungicidas bien
- 25.
- 30.

326585



-3-

conocidos, se inactivan completamente o casi por completo en medios acuosos con respecto a la inhibición del crecimiento y reproducción de los microorganismos en éstos contenidos.

5. Las consideraciones generales de los agentes antimicrobianos y de los procedimientos de aplicación de los mismos, revelan que el control eficiente del crecimiento de cada tipo específico de microorganismos, requiere un tipo específico de tratamiento químico-físico. La elección de la composición química activa y/o del método de aplicación, depende del sistema a controlar. Los distintos procedimientos "biocidas" y los diferentes productos químicos antibióticos, no pueden igualarse legítimamente de modo general.
10. En la técnica se conocen muchas clases distintas de agentes biocidas. Se sabe también que los antisépticos, nematocidas, desinfectantes, fumigantes, fungistatos, fungicidas, antisépticos, esterilizadores químicos y físicos y agentes de pasteurización, pueden destinarse todos ellos especialmente para paliar un problema específico planteado. La preparación química inherente de cada clase de composición, depende intrínsecamente del organismo a controlar y del medio en que está contenido. La forma física, además de la configuración química puede ser también importante. Por ejemplo, en el control de insectos, el producto químico especial ha de tener normalmente un punto bajo de ebullición y ha de ser capaz de volatilizarse con objeto de ponerse en contacto con la plaga indeseable. De modo
15. análogo, un producto para la fumigación ha de estar do-
- 20.
- 25.
- 30.

326585



-4-

tado de un grado elevado de toxicidad para los insectos, en todas las etapas del ciclo de vida de éstos.

- Un problema en el amplio campo del control microbiológico es el que se presenta en relación con los sistemas industriales a base de agua. Este es el problema resuelto por este invento. Con objeto de utilizar económicamente el medio acuoso de tratamiento industrial, es a menudo necesario hacerlo recircular de modo continuo durante largos períodos de tiempo.
5. Esta recirculación plantea problemas difíciles de muchos tipos, entre los cuales figura el aumento y la acumulación gradual de microorganismos indeseados en el fluido acuoso. En un ambiente tal como el del agua en circulación, se desarrollan favorablemente distintas especies de bacterias y hongos.
- 10.
- 15.

- Uno de los problemas de control biológico en la industria, más importantes y difíciles, es el que se relaciona con las instalaciones a base de agua de las fábricas de papel, que contiene dispersiones acuosas de las fibras de fabricación de este material. La formación incontrolada de barro microbiológico, debido a la acumulación de microorganismos, dá origen a una producción de calidad inferior, a gastos de conservación y cuidado más elevados, a un descenso de la producción a causa de interrupciones, y a la precisión de lavados más frecuentes y de un uso excesivo de materia prima. Por ejemplo, los depósitos de barro o lodo dan por resultado la contaminación del material de partida por depósito en el mismo, con las roturas consiguientes en las hojas ulteriormente formadas. Se
- 20.
- 25.
- 30.

326585



-5-

5. ha descubierto que el control químico de estos microorganismos evita el problema antes citado. La aplicación de eliminadores de barro en puntos estratégicos a lo largo del proceso de fabricación de papel, lleva a cabo un buen control y elimina condiciones potencialmente molestas.

10. En la industria de fabricación de papel, la extendida adopción de sistemas cerrados de aguas de fabricación crea condiciones de trabajo especialmente severas, dado que este sistema lleva a la acumulación de depósitos de barro, a causa de la recirculación continua de dichas aguas. Para eliminar los problemas creados por la presencia del barro en estos sistemas de
15. aguas de fabricación, los fabricantes de papel durante mucho tiempo, han buscado agentes de control del barro que no solamente mantengan el barro en suspensión inhibiendo su crecimiento, sino que además realicen una eliminación e inhiban la formación del barro inicial por obstaculización de una función vital de los orga-
20. nismos formadores del barro, a saber, la reproducción.

Un procedimiento cerrado típico de aguas de fabricación en la industria del papel, puede considerarse que incluye las etapas siguientes:

25. 1. Preparación del material de partida;
2. Formación de una napa mojada, por filtración y vacío, y
3. Eliminación del agua de la napa o lámina formada, por presión y caldeo.

30. Las distintas pulpas tales como pasta mecánica de madera sin blanquear, pasta al sulfito blan-

326585

-6-



- queada y sin blanquear, pulpa kraft y Mitscherlich sin blanquear, pulpa kraft semiblanqueada, etc., preparadas por procedimientos bien conocidos se someten luego al tratamiento mecánico deseado, conocido en general como
5. preparación de la materia prima. Esta etapa incluye tratamientos tales como la preparación de la consistencia para el bombeo, el vacío y la refinación. La preparación para el bombeo o la dispersión de las fibras en agua, puede hacerse en máquina tales como un Hydrapulper.
10. La suspensión del material de partida se somete luego al batido y a la refinación, esto es, a procedimientos de corte, para aumentar la superficie y flexibilidad de las fibras, y disminuir la longitud de éstas. Una operación típica de refino, se lleva a cabo en una máquina denominada
15. Jordan Conical Refiner,

- La segunda etapa del proceso general de preparación de las fibras en suspensión en una napa mojada, se realiza normalmente por una máquina Fourdrinier, o de cilindro. En general se prefiere una máquina Fourdrinier,
20. que se describe a continuación. Esta etapa consiste en hacer circular la suspensión diluida de fibras uniformemente, sobre una superficie de una tira o correa continua de tela metálica. El agua de la napa se elimina por la acción de la gravedad, succión y presión. Sin embargo,
25. antes de que la suspensión del material de partida se forme sobre la tela metálica, se coloca en un recipiente de la máquina para proporcionar la reserva necesaria para el funcionamiento de la máquina y para regular la circulación. El material para la suspensión de
30. fibras, se transporta desde el recipiente citado a la

326585



-7-

11 MAY. 1968

caja de cabeza que convierte la circulación en una lámina plana, y luego se dirige a un seccionador de alambre que regula la corriente y por tanto el espesor de la lámina.

5. El agua que sale de la tela metálica de la máquina Fourdrinier, se denomina corrientemente agua de fabricación, y se recoge en bandejas de la parte inferior de la máquina. Con objeto de recuperar fibras y otros sólidos de este agua, es necesario emplear una recuperación denominada tipo Saveall, que puede incluir procedimientos tales como la filtración y la sedimentación. Un ejemplo de procedimiento de flotación implica el empleo de un Sveen Saveall. En este caso, el agua de fabricación se trata con un producto químico tal como una goma o cola por cuyo medio las fibras se adhieren unas a otras y luego se retiran de la superficie del agua por rasado de la misma.
- 10.
- 15.
20. La complejidad del sistema anterior junto con las condiciones favorables para el crecimiento de microorganismos en el caso de empleo de agua recirculada, hace que se desarrollen masas de barro o lodo, y se acumulen en las distintas partes del sistema industrial. Las zonas especialmente atacadas son las esquinas o ángulos entrantes del equipo, en los casos de corriente reducida del material de partida, y los puntos de almacenamiento de densidades elevadas. Estas masas de barro o lodo, impiden la circulación normal de la suspensión de material de partida, hacen que éste se transforme en aterronado e impiden la formación de láminas normales.
- 25.
30. En general los sistemas de fabricación

326585



-8-

de papel contienen de 0,1% a 15% en peso de material celulósico en fibras, en forma de una pulpa acuosa. Este medio en forma de pulpa acuosa puede dar lugar al crecimiento o desarrollo de bacterias tales como

5. Pseudomonas aeruginosa, Aerobacter, cloacae, Bacillus subtilis, Aerobacter aerogenes, Bacillus myocoides Desulfovibrio desulfuricans, Clostridia, y hongos tales como Penicillium glaucum, Cephalosporium, Aspergillus terreus, Trichoderma y Aspergillus niger.

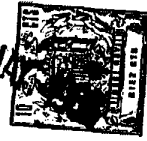
10. Otro empleo del agua en la industria es el de un medio eficiente de refrigeración para las torres refrigerantes industriales, equipo de acondicionamiento de aire, motores de combustión interna, y similares.

15. Dado que el calor puede eliminarse fácil y económicamente mediante el agua en sistemas tales como las torres refrigerantes de evaporación, estos sistemas se han adoptado en alto grado en muchas industrias. Además, el agua empleada en estos sistemas, se hace circular nuevamente complicando con ello el problema del control microbiológico. Los microorganismos que se acumulan en las torres obstaculizan la eficacia de éstas con respecto al intercambio térmico. Las acumulaciones de barro o lodo, dan también por resultado

25. grandes masas adherentes que taponan el equipo y restringen la circulación. Estos mismos microorganismos dan lugar al deterioro de la madera de las torres de refrigeración, por eliminación selectiva de celulosa de la superficie. Se ha comprobado que incluso las pequeñas cantidades de alimentos encontrados en los sistemas de

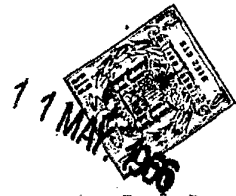
- 30.

326585



-9-

- torres de refrigeración, fomentan la reproducción de estos microorganismos y destruyen los esfuerzos de control. La solución de este problema industrial especializado y difícil, no solo requiere el empleo de productos químicos, eficaces para el control de los microorganismos, sino que además estos mismos productos químicos han de poseer una tensión de vapor suficientemente elevada para no ser arrastrados y transformarse en un riesgo potencial para los operarios de la sección.
- 5.
10. Un intento para la resolución del problema de control de microorganismos en aguas de procedimientos industriales, se ha realizado mediante el empleo de bis-tiocianato de metileno. Sin embargo, el empleo de cantidades relativamente elevadas de este material, necesario, cuando se considera en combinación con su elevado coste químico, hace que su utilización sea algo desfavorable. Se habría impuesto más en la técnica, si se hubieran descubierto combinaciones de bis-tiocianato de metileno y de otras clases de productos químicos dotados de actividad sinérgica, por medio de los cuales solamente fuera necesario utilizar cantidades extremadamente pequeñas del primer producto químico, para proporcionar un control microbiológico efectivo de las aguas de procesos industriales.
- 15.
- 20.
25. Así pues, constituye un objeto de este invento el proporcionar una clase de agentes microbicidas estables en medios acuosos, que sean eficaces para controlar los microorganismos contenidos en sistemas acuosos de procesos industriales.
30. Otro objeto de este invento es propor-



cionar un método eficaz de inhibición y control del desarrollo y reproducción de microorganismos indeseables contenidos en una enorme variedad de medios acuosos fluidos de constitución distinta.

5. Todavía otro objeto es proporcionar combinaciones de productos químicos que inhiban y controlen los microorganismos de sistemas acuosos de procedimientos industriales, de modo sinérgico, y que den lugar a un peligro tóxico muy reducido para el operario de dichos sistemas.
- 10.

- Un objeto específico es el control de los depósitos de barros o lodos de fábricas de papel, mediante el empleo de mezclas sinérgicas de bisticianato de metileno y de una gran variedad de otras clases químicas específicas, y especialmente el proporcionar un método de inhibición microbicida en dichos sistemas de las fábricas de papel tales como un sistema cerrado de aguas de fabricación.
- 15.

- Todavía un nuevo objeto, es la protección de sistemas de torres de refrigeración, con respecto a la acumulación de microorganismos que pueden producir indeseablemente la pérdida de la capacidad de intercambio térmico, utilizando para dicho propósito, una de las mezclas anteriores de composiciones que no tienden a escapar del sistema tratado.
- 20.
- 25.

Otros objetos aparecerán a continuación.

- De acuerdo con este invento, se ha descubierto una mezcla de materiales que acusa el sinergismo biocida cuando se emplea para controlar e inhibir el
- 30.

326585



-11-

- crecimiento o desarrollo y la reproducción de microorganismos en aguas de procedimientos industriales. Específicamente, se ha comprobado que las combinaciones de bistiocianato de metileno y otras determinadas
5. clases de materiales, actúan sinérgicamente como agentes de control microbiológicos, cuando dichas combinaciones se incorporan a las aguas de procesos industriales. Las otras clases de materiales que con el bistiocianato de metileno pueden combinarse sinérgicamente,
10. incluyen sacáridos halogenados, un compuesto orgánico susceptible de generar formaldehído en solución acuosa, fenoles halogenados, poliaminas con por lo menos un grupo alquilo $C_1 - C_{22}$ substituído en un átomo de nitrógeno, y compuestos orgánicos heterocíclicos que tengan por lo menos átomo de azufre en el anillo. Pueden emplearse una gran variedad de compuestos específicos comprendidos en las clases que acaban de mencionarse, en actividad conjunta con el bistiocianato de metileno.
15. Entre ellos están incluidos el ácido triclorolevulínico,
20. el 2,4,5-triclorofenol, el pentaclorofenol, los $R-NHCH_2CH_2CH_2NH_2$, en los que R es un radical C_{12} alquilo, 3,5-dimetil-tetrahidro, 1,3,5-2H-thiadiacina-2-tiona, 3,3,4,4-tetraclorotetrahidrotiofeno-1, 1-dióxido, formaldehído, paraformaldehído, hexametileno tetramina,
25. etc. El producto químico bistiocianato de metileno, acusa excelente actividad sinérgica cuando se utiliza en combinación con una o más de las clases químicas anteriores.

- Las relaciones de las combinaciones de
30. bistiocianato de metileno y otras clases químicas an-



tes mencionadas, pueden variar entre límites muy amplios; la relación más preferida de bistiocianato de metileno a otros tipos de compuestos, varía desde 50:1 a 1:50 aproximadamente.

5. Tratando las aguas de procesos industriales con una o más de las combinaciones antes descritas de materiales químicos, este invento trata también de proporcionar un agua microbiológicamente controlada para procedimiento industrial, que comprende una gran parte de un líquido acuoso y una pequeña parte de por lo menos una cantidad reactiva microbicida del material de combinación con el bistiocianato de metileno. El excelente control microbiológico de dichas aguas tratadas, se halla presente incluso durante largos períodos de tiempo y en condiciones de recirculación.
10. El método de inhibición de desarrollo y reproducción de organismos microbiológicos en sistemas de agua para procedimientos industriales, comprende en general la etapa de tratar el sistema añadiéndole por lo menos una cantidad microbicida de la mezcla sinérgica de bistiocianato de metileno y una o más de las clases adicionales de productos químicos anteriormente indicados. La cantidad total de composición sinérgica precisa para realizar el control de microorganismos, variará desde luego según el sistema particular que se trate, así como los tipos de especies que se hallen presentes. En muchos casos, cantidades tan pequeñas como 0,05 partes por millón a 25 partes por millón aproximadamente, de combinación para el tratamiento, proporcionarán el control adecuado,
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

326585



-13-

- aunque pueden ser necesarios en algunos casos, cantidades comprendidas entre 0,1 y tan elevadas como 100 partes por millón. Las pequeñas cantidades aditivas de la composición química de este invento son extremadamente eficaces en los sistemas para procesos industriales en los que el agua se hace circular y se utiliza nuevamente. En estos sistemas se acumularán cantidades de los productos químicos, gradualmente, hasta un máximo susceptible de usarse y una dosificación eficaz para el tratamiento, que se calculará conociendo los factores específicos de cada sistema determinado.
- 5.
- 10.

- Este invento resulta especialmente útil cuando la combinación de agentes químicos de tratamiento se añaden a sistemas de fabricación de papel y a sistemas de agua de refrigeración para casos industriales. Un sistema de agua susceptible de tratarse con éxito especial por el procedimiento anterior en el sistema cerrado de aguas de fabricación. Además los organismos formadores de barro o lodo en cualquier sistema acuoso en la fabricación del papel, pueden inhibirse en general mediante el uso de las composiciones de este invento. En especial, sin embargo, se acusa una actividad biostática excelente, en la inhibición del desarrollo y la reproducción de Flavobacterium brevis, Aerobacter aerogenes, Desulfovibrio desulfuricans, Clostridia y Aspergillus niger.
- 15.
- 20.
- 25.

- Se ha determinado que cuando los productos químicos de este invento se utilizan en sistemas de fabricación de papel, y especialmente en sistemas cerrados de aguas de fabricación, la cantidad de
- 30.



- productos químicos utilizados en el control efectivo de los microorganismos contenidos en aquellos, puede variar de $4,5 \cdot 10^{-3}$ a 4,5 kilos/tonelada de pulpa para papel. Más preferiblemente, el producto químico se
5. añade en cantidades de $4,5 \cdot 10^{-3}$ a 2,25 kilos/tonelada de pulpa.

- Las composiciones de este invento pueden añadirse al sistema acuoso a controlar, como tales, o en una solución orgánica acuosa o polar. Las soluciones
10. líquidas de los ingredientes alquilos, pueden contener otros componentes tales como dispersantes y similares. Por ejemplo, pueden emplearse adecuadamente como dispersantes, productos de adición polioxialquilénica de aminas alifáticas de cadena larga o alcoholes. Un
15. compuesto clásico de este tipo se conoce por el nombre de su marca comercial "Sterox AJ".

- Si se desea, pueden prepararse briquetas químicas absorbentes tales como de carbonato sódico, comercial, dextrina y similares, en combinación con
20. los materiales activos, a fin de obtener materiales sólidos para introducirlos directamente en el sistema acuoso, con el equipo convencional de alimentación de briquetas.

Evaluación del invento -

25. Con objeto de determinar la eficacia de este invento para el tratamiento de distintos tipos de aguas de procesos industriales en una gran variedad de condiciones, y especialmente para demostrar los efectos sinérgicos de las composiciones de este in-
30. vento, se utilizó el método de ensayo siguiente, re-

326585



-15-

lacionado con las condiciones existentes en muchos sistemas de procesos industriales, donde se plantean problemas microbiológicos, Este método de ensayo se describe detalladamente a continuación:

5. El medio de cultivo empleado estaba constituido por 24 g de dextrosa, 1 g de "Basaminbact", añadido a 1 litro de agua del grifo de Chicago, autoclaveada a 1,05 kilos/cm² de presión durante 15 minutos, para la esterilización. El pH final del medio
10. autoclaveado era de $6,8 \pm 0,1$. Una cantidad adecuada de caldo de cultivo alimenticio de 18 a 24 horas, de A. aerogenes se mezcló con 200 cc del medio de cultivo inmediatamente antes de iniciar los ensayos, para proporcionar un medio de cultivo inoculado con un millón de
15. organismos por cc de medio. Este medio de cultivo inoculado, se colocó en cada uno de una serie de cubos de fermentación con cierres que contenían la concentración adecuada de producto químico a ensayar, para dar un volumen final de producto químico de ensayo y medio
20. de cultivo de 20 cc en cada tubo. Para este objeto, el volumen máximo de producto químico introducido, ha de ser de 0,5 cc por tubo para evitar la interferencia producto químico-disolvente. Muchos soportes disolventes de materiales activos son algo eficaces por si mismos, y
25. el ensayo comparativo eficiente requiere que solo se introduzcan pequeñas cantidades de estos disolventes en el medio de cultivo. El producto químico y el medio inoculado, se mezclaron suavemente. Así se realizaron dos ensayos de control, uno en el que se omitió el produc-
30. to químico, y el segundo en ausencia de inocuo. Al mez-



clar, los tubos se invirtieron en el estudio de inhibición del gas, para llenar los viales o frascos de detección del gas. Se determinaron los límites o zonas de inhibición para el A. aerogenes observando la presencia o ausencia de producción de gas en los viales.

5. Después de 18 horas. Estos límites o zonas se registraron para las combinaciones sinérgicas de los productos del invento y de los componentes respectivos de cada combinación, para demostrar que las actividades biocidas de estas combinaciones eran superiores a la suma al-
10. gérica de los efectos individuales de los componentes.

Además del ensayo de inhibición de 18 horas, se compararon las actividades microbiológicas de determinadas combinaciones de este invento con los efectos aditivos de sus componentes individuales con respecto a los límites o zonas de destrucción de 18 horas.

15. Como se indicó en el método de ensayo anterior, una cantidad adecuada de cultivo de caldo nutritivo de 18 a 24 horas de A. aerogenes se mezcló con 200 cc de medio de cultivo para dar un medio de cultivo inoculado con un millón de organismos por cc de medio de cultivo.

20. Este medio de cultivo inoculado se añadió a continuación a los tubos que contenían cantidades adecuadas de productos químicos de ensayo, siendo de 20 cc en cada tubo el volúmen total final de producto químico de ensayo y medio de cultivo; la cantidad máxima permisible de interferencia producto químico de ensayo-disolvente.

25. El medio inoculado y el producto químico de ensayo, se mezclaron suavemente y los tubos se invirtieron para llenar los viales de detección del gas. Después de 18
30.

3265857



-17-

horas de contacto con los productos químicos de ensayo, partes del líquido de los ensayos se diluyeron mil veces para interrumpir la acción química. Las muestras diluidas se cultivaron en tubos estériles de cultivo incubados durante 48-72 horas a 30°C, y se examinó el crecimiento o desarrollo. Los resultados de estos ensayos indican luego las proporciones de destrucción en las 18 horas.

Utilizando el método de ensayo de inhibición antes descrito, se prepararon distintas composiciones típicas de este invento, y se determinó su actividad. Análogamente, se ensayaron también las actividades de los componentes separados de estas composiciones. Los resultados figuran como partes de agentes de tratamiento químico necesarias para inhibir efectivamente un millón de organismos. Estos resultados se encuentran en la Tabla 1 siguiente.

T A B L A I

Resultados de los ensayos de inhibición, en tubo durante
18 horas en caldo

<u>Composición</u>	<u>Resultados de inhibición</u> <u>(partes por millón)</u>
I. 5% de bistiocianato en disolvente de hidrocarburo	10-25 ppm.
II. Monoacetato al 17% de 1-alkil (C ₁₂)-amino-3-aminopropano, en solución alcohólica acuosa	60 ppm
III. 100% de 2,4,5-triclorofenol	12 ppm
IV. Pentaclorofenol	30 ppm
V. 100% de 3,3,4,4-tetraclorotetrahidrotiofeno-1,1-dióxido	1-2 ppm
VI. 25% de 3,5-dimetil-tetrahidra-hidra 1,3,5-2H tiadiacina-2-tiona, en agua	60 ppm
VII. Acido triclorolebulínico	10-25 ppm
VIII. 40% formaldehido	75-100 ppm
I. + II. - relación 1:1.4	5-10 ppm
I. + III.- relación 2:1	2.5-5 ppm
I. + IV. - relación 1:2.4	0.5 ppm
I. + V . - relación 20:1	0,25-0.5 ppm
I. + VI. - relación 1:5	5-10 ppm
I: + VII.- relación 1:1.5	0.5 ppm
I. + VIII.- relación 2.5:25	10-25 ppm

Como puede verse fácilmente inspeccionando la tabla anterior, todas las composiciones de este invento acusan una actividad microbiológica sinérgica, y en cada uno de los casos demuestran una actividad sorprendentemente superior a la suma algébrica de los

5.

326585



-19-

ingredientes individuales que constituyen sus composiciones respectivas.

5. La Tabla 2 siguiente, indica los resultados de destrucción o muerte, de acuerdo con el procedimiento de ensayo antes indicado. También en este caso las composiciones de este invento demuestran una actividad sinérgica inesperada, en comparación con el efecto aditivo de sus componentes respectivos.

T A B L A II

10. Resultados de los ensayos de destrucción en tubo de caldo durante 18 horas

	<u>Composición</u>	<u>Resultados de destrucción (partes por millón)</u>
15.	I.	25 ppm
	II.	60 ppm
	III.	37 ppm
	IV.	30 ppm
	V.	3 ppm
20.	VI.	85 ppm
	VII.	40 ppm
	VIII.	100-200 ppm
	I. + II. - relación 2.5:1	10-15 ppm
	I. + III.- relación 2.5:2	10-25 ppm
25.	I. + IV. - relación 25:1	10-25 ppm
	I. + V. - relación 25:1	4-5 ppm
	I. + VI.- relación 2.5:6	10-25 ppm
	I. + VII.- relación 1:1	1 ppm
	I. + VIII.-relación 5:25	25-50 ppm



- En otro ensayo, las composiciones de este invento se evaluaron especialmente para su actividad en la inhibición del crecimiento y la reproducción de las bacterias y hongos que producen barro o lodo. Específicamente, el aparato de ensayo se preparó para simular una torre industrial de refrigeración. El aparato consistía esencialmente en un tarro de 18,9 litros, que contenía una serie de listones delgados de madera o placas de ensayo dispuestos de tal modo que cada listón alternativo se encontraba directamente debajo del listón superior, de tal modo que la situación era análoga a la que se encuentra en una torre de refrigeración. Al iniciarse el ensayo, se colocan 10 litros de agua del grifo en el tarro se añade el producto nutritivo y el medio acuoso se permite que recircule. Cuando el agua recircula, choca con la parte superior de la escalera y luego desciende a través de los orificios de dicha parte superior y de los listones, de igual modo que se realiza la circulación del agua en una verdadera torre de refrigeración. Los cultivos de organismos formadores de barro o lodo se inoculan en el sistema, y los dispositivos de recirculación se permite que funcionen durante 96 horas, período en el cual se desarrolla un barro o lodo denso. Los productos químicos a evaluar se colocan en los recirculadores bacterianos a la hora cero, y se determina su actividad "anti-lodo" por la capacidad que presentan para impedir el depósito de lodo sobre los listones de madera o placas de ensayo, durante un período de dos días. Se hace una comprobación inicial después
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.

326585



-21-

de 24 horas de duración.

La Tabla 3 siguiente muestra los resultados de este ensayo al evaluar las composiciones de este invento. También resulta evidente que la composición reivindicada acusa una actividad sinérgica para controlar la formación de barro o lodo, por inhibición de crecimiento desarrollo y reproducción de bacterias, hongos, etc., que dan lugar a la aparición de barro o lodo.

10.

T A B L A III

Composición	Producto químico, partes por millón	Control de barro o lodo	
		24 horas	48 horas
I.	0.5	Excelente	Ninguna
VII.	50	Muy buena	Ninguna
IV.	10	Ninguna	Ninguna
III	5	Ninguna	Ninguna
VIII	50	Ninguna	Ninguna
I.	0.5	Excelente	Buena
II.	5		
III.	5		
I.	0.5	Excelente	Buena
II.	5		
III.	5		
I.	0.5	Excelente	Buena
VII.	25		
I.	0.5	Excelente	Buena
II.	5.0		
I.	0.5	Excelente	Excelente
VIII.	50		



- Excelente - Sin formación de lodo o barro
Buena - Ligera formación de barro o lodo
Regular - Formación moderada de barro o lodo
Ninguna - Formación elevada de barro o lodo

5. Es interesante observar que muchos de los productos químicos bien conocidos como activos microbicidas, de estructura molecular muy diferente, no acusan actividad sinérgica al combinarse con bisticianato de metileno. Entre ellos, unos pocos incluyen
10. dinitroclorobenceno, metildibromopropionato, 2,3-dicloro, 1,4, naftoquinona y bromo acetoxipropanol. Además, en un folleto publicado por American Cyanamid en octubre de 1963 se sugirió que el bisticianato de metileno, identificado como E.B. 18,903, podía formularse con
15. una variedad de inhibidores de corrosión, tintes, antiespumosos y otros biocidas. Sin embargo, se determinó, por ensayo, que dos de los biocidas adicionales sugeridos sal de alquilo (C_{16-18}) dimetilbencilamonio, y sal de alquilo (C_{12-18}) trimetilamonio, no acusan tra-
20. za alguna de sinergismo en combinación con el bisticianato de metileno. En realidad, el primer material exhibe realmente un efecto antagónico con respecto al bisticianato de metileno, o sea, la combinación de los dos presenta un efecto inferior al aditivo.
25. Las Tablas anteriores indican que las composiciones representativas de este invento poseen una actividad excelente para inhibir el desarrollo de las bacterias así como para matarlas. Las bacterias de A. aerogenes son especialmente comunes en los sistemas
30. acuosos de procesos industriales, y son especialmente

326585



-23-

propensas a presentarse y a acumularse en la pulpa acuosa para el papel que se trata para la formación de artículos de este material, así como en las torres de refrigeración. Las composiciones de este invento, acusan también una actividad sinérgica especialmente excelente, para inhibir el desarrollo y la reproducción de otros organismos bacterianos y fungales.

Aunque las composiciones de este invento encuentran un empleo especial en los sistemas acuosos de las fábricas de papel y en las torres industriales de refrigeración, pueden emplearse también de modo efectivo para reducir y/o inhibir el desarrollo de microorganismos en equipo de acondicionamiento aéreo, motores de combustión interna, la recuperación secundaria de petróleo en el proceso conocido como "inundación acuosa", pozos de agua y sistemas de alimentación industrial análogamente relacionados.

Es evidente que sin separarse del alcance de este invento, limitado únicamente por las reivindicaciones siguientes, pueden introducirse en el mismo muchas modificaciones y mejoras.

Las expresiones "agente microbicida" o "microbicida", tal como se usan en esta Memoria se utilizan para designar sustancias químicas dotadas de acción destructiva y/o de inhibición sobre organismos tales, como por ejemplo, bacterias, hongos, algas, protozoos y similares.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones
5. anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Norteamérica nº 454.986 de 11 de mayo de 1.965 acogiendo, por lo tanto, a los beneficios que conceden
10. los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COM
15. POSICION MICROBICIDA"; Caracterizándose por lo siguiente:
- 1ª - Procedimiento para la preparación de una composición microbicida, útil para inhibir el desarrollo y la reproducción de microorganismos en
20. aguas para procesos industriales, caracterizado porque se mezclan íntimamente un bisticianato de metileno, un compuesto orgánico elegido del grupo constituido por sacáridos halogenados, fenoles halogenados, poliaminas que tengan por lo menos un grupo alquilo
25. $C_1 - C_{22}$ substituído en un átomo de nitrógeno, un compuesto capaz de desprender formaldehído en solución acuosa, y un compuesto heterocíclico con un átomo de azufre, por lo menos, en el anillo, y esta mezcla obtenida se disuelve finalmente, en una gran proporción de agua.
30. 2ª - Procedimiento, según reivindicación

326585

11 MAY.



-25-

ción 1ª, caracterizado porque la relación del mencionado bistiocianato de metileno al compuesto orgánico indicado está comprendida entre 50:1 y 1:50, aproximadamente.

5. 3ª - Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho compuesto orgánico utilizado, se elige entre ácido triclorolebulínico, 2,4,5-triclorofenol, pentaclorofenol, monoacetato de 1-alquil (C₁₂)-amino-3-aminopropano, 3,5-dimetil-tetrahidro-1,3,5-2H tiadiacina-2-tiona, 3,3,4,4-tetracloro-tetrahidrotiofeno-1, 1-dióxido, y formaldehído.
- 10.

4ª - Procedimiento para la preparación de una composición microbicida, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

15. Esta Memoria consta de veinticinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

11 MAY. 1966
NALCO CHEMICAL COMPANY,

J. GÓMEZ ACEDO Y MODET

por el firmador F. Hernández Ruiz