

P-33.393

A-92744  
U.S. 504.112 IJ (AMS)



332,618

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud  
de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 22 de Octubre de 1.966, con el núm. 332.618

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

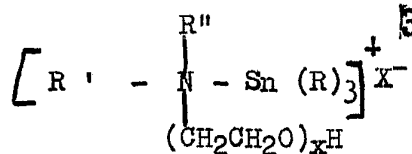
a nombre de STAPLING MACHINES CO., entidad norteamericana  
establecida en Rockaway, Nueva Jersey, Estados Unidos de  
América, por:

" UN METODO DE TRATAR UN SUSTRATO ABSORBENTE PARA HACERLO  
FUNGICIDA".

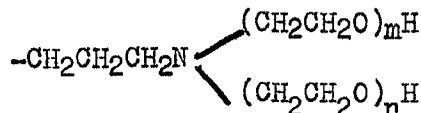
---

La presente invención se refiere a un método para  
tratar sustratos absorbentes, para inhibir el desarrollo sobre  
ellos de hongos de moho, y a los agentes de tratamiento emplea-  
dos. La invención se refiere particularmente al tratamiento  
5 anti-hongo de la madera.

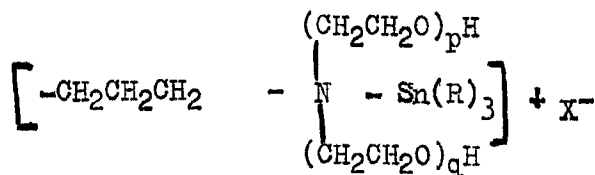
En la patente rodesiana SR 470/65 se ilustran ciertos  
compuestos de amonio cuaternario fungicidas que contienen estaño.  
Estos compuestos se forman por medio de la reacción de un halo-  
genuro de trialcohol estaño con una amina terciaria, y tienen  
10 la fórmula;



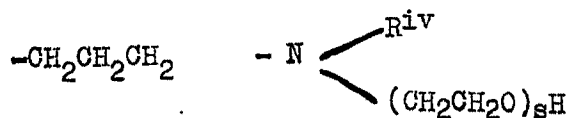
en la que X es un ión de halogenuro (fluoruro, cloruro, bromuro ó yoduro), y R es alcoholo inferior. Para formar los compuestos se hace reaccionar un halogenuro de órgano-estaño  $(\text{R})_3\text{SnX}$ , en la que R y X han sido ya definidos, con una amina  $\text{R}'\text{R}''\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{H}$  en la que; (A) R' es un hidrocarburo graso de cadena larga, R'' es  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_y\text{H}$ , y  $x+y$  es 10 aproximadamente; (B) R' es un hidrocarburo graso de cadena larga, R'' es  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_z\text{H}$ , y  $x+z$  es aproximadamente 50; (C) R' es un hidrocarburo graso de cadena larga R'' es



y  $x+m+n$  es aproximadamente 10; (D) R' es un hidrocarburo graso de cadena larga, R'' es



$x+p+q$  es aproximadamente 10, R es alcoholo inferior y X es un ión halogenuro; y (E) R' es  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_r\text{H}$  R'' es





$x_{12}$  es aproximadamente 10, y  $R_{1V}$  es un hidrocarburo graso de cadena larga.

5 Como se explica en dicha patente, estos compuestos de amonio cuaternario son muy solubles, en agua lo que facilita su aplicación a materiales absorbentes a partir de una disolución. Como están en forma de sal, parecen estar  
10 unidos de un modo mucho más tenaz a los sustratos tratados, como la madera, que los compuestos eléctricamente neutros y de este modo son de particular utilidad para el tratamiento de materiales empleados para envasado de alimentos, en los que se minimiza preferiblemente la transferencia del material fungicida desde el envase a su contenido.

15 Aunque las actividades fungicida y germicida de los compuestos de dicha patente son tan buenas como las de cualquiera de los materiales hasta ahora conocidos en la técnica para el tratamiento de la madera, o mejores, se ha descubierto ahora que la actividad fungicida de esos compuestos puede aumentarse de modo sorprendente empleándolos en  
20 combinación con un compuesto, de boro inorgánico, tal como el bórax, el ácido bórico, o disoluciones-tampón que comprenden ácido bórico en combinación con un borato soluble. Aunque el bórax se ha empleado antiguamente como agente anti-hongos, particularmente en el tratamiento de la madera, se ha creído hasta ahora que la represión de los hongos con el material  
25 se debía a la creación de un  $pH$  alcalino desfavorable para el desarrollo de los hongos. No obstante, en la presente invención se ha comprobado que los compuestos que contienen boro, empleados en conjunción con las sales de organoestaño y amonio cuaternario ya discutidas, muestran actividad fungicida,  
30



no sólo en las disoluciones alcalinas, como las del bórax, sino también en disoluciones ácidas de ácido bórico, y en disoluciones tampón ácidas, neutras y alcalinas de ácido bórico y un borato.

Más sorprendentemente los efectos fungicidas observados al tratar un sustrato con un compuesto de órganoestaño en combinación con un compuesto de boro inorgánico, no son simplemente aditivos, sino que muestran una actividad acrecentada inesperada, mayor que las actividades sumadas de los componentes individuales cuando se emplean sólo. Esto es, se observa que hay sinergismo. Este sinergismo se observa cuando los compuestos de estaño de la invención se combinan incluso con cantidades bastantes pequeñas de un material como el bórax, ácido bórico, o tampones de ácido bórico/borato, por ej, en disolución acuosa con cantidades tan pequeñas como el 1 por ciento en peso del compuesto de boro. A medida que se añade compuesto de boro adicional a estas soluciones acuosas, se observa, un aumento de la actividad fungicida, y se obtienen fungicidas extremadamente eficientes cuando el contenido del compuesto de boro es de aproximadamente 3'5 por ciento en peso de la disolución. Aunque pueden emplearse sin perjuicio cantidades mayores del compuesto de boro, por ej, hasta la saturación (usualmente 5 por ciento aproximadamente), esto es un desperdicio desde el punto de vista económico, y no aumenta sustancialmente el grado de actividad fungicida (con respecto al que se observa a concentraciones inferiores de aproximadamente 3'5 por ciento. En las disoluciones acuosas de tratamiento. el compuesto de estaño está presente, de modo adecuado, en concentraciones de desde aproximadamente 0'04 por ciento en peso hasta aproximadamente 0'2 por ciento en peso, y preferiblemente 0'1 por ciento en peso aproximadamente correspondiendo ésta última de un modo aproximado a una concentración de 0'75 gramos por litro de agua.



Las disoluciones que se acaban de describir se emplean para impregnar un material absorbente al que se han de dar propiedades fungicidas, que comúnmente es madera, pero en el que también se incluyen el cartón, papel materiales textiles etc. Las disoluciones son efectivas al ser empleadas con todos los tipos de maderas, secas o húmedas, pero son de particular utilidad para el tratamiento de maderas blandas, como el pino empleadas en la construcción de cajas atadas con alambre para envasar frutos y otros productos alimenticios. Como es necesario que las tablillas de madera blanda de estas cajas atadas con alambre tengan flexibilidad, las tablillas contienen usualmente un alto contenido de agua y son muy susceptibles al ataque por hongos, que causan una indeseable alteración del color de la madera.

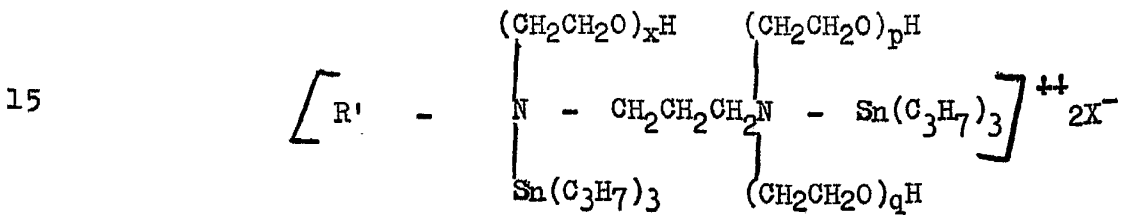
Se comprenderá mejor la presente invención y sus muchas ventajas haciendo referencia al ejemplo siguiente, que se da como ilustración.

#### EJEMPLO

Con un rodillo de apoyo, en un torno giratorio, se cortaron tablillas de madera de pino, de 59 centímetros de longitud por 10'8 centímetros de anchura y 3'1 milímetros de espesor. Se escogieron al azar grupos de cincuenta tablillas, y se sumergieron individualmente durante un período de quince segundos en disoluciones de tratamientos de una composición que se indica más adelante en la Tabla I. Se dejó sin tratar un grupo de control de cincuenta tablillas. Cada grupo de tablillas se amontonó después sobre una plataforma de madera, de la forma



desordenada típica del manejo en producción. La pila de  
 tablillas sobre la plataforma se almacenó en las condiciones  
 de la factoría durante un período de cinco semanas, y por lo  
 tanto se expuso a las esporas en suspensión en el aire presen-  
 5 tes en la factoría. Después se calculó visualmente la propor-  
 ción del área superficial de cada tablilla sobre la que se  
 había desarrollado hongos, y los resultados se dan en la Tabla  
 siguiente. En los ensayos sobre los que se informa a continua-  
 ción el compuesto de órganoestaño es, en todos los casos es el  
 10 bis(tri-n-propilestaño) diamonio cloruro de una tri-polioxieta-  
 lada N-alcoholtrimetileno diamina, es decir el compuesto



en el que R' es un hidrocarburo graso de cadena larga y x+p+q  
 20 es aproximadamente 10.

31 JUL 1967



TABLA I

Tanto por ciento de tablilla cubierto por hongos de moho en la proporción de un

<u>Disolución de tratamiento</u>	<u>75-100%</u>	<u>50-75%</u>	<u>25-50%</u>	<u>5-25%</u>	<u>1-5%</u>	<u>1%</u>	<u>0%</u>
Control	39	50	4	7	-	-	-
0'5% de bórax	56	43	1	-	-	-	-
3'42% de bórax	44	51	1	4	-	-	-
Compuesto de órgano-estaño (0'75 g/l al 0'086%)	4	11	27	58	-	-	-
Compuesto de órgano-estaño (0'75 g/l) + 1% de ácido bórico	-	3	12	37	39	9	-
Compuesto de órgano-estaño (0'75 g/l) + 0'5% de bórax	-	-	-	5	12	31	52
Compuesto de órgano-estaño (0'75 g/l) + 3'42% de bórax	-	-	-	-	-	-	100

Se observan resultados comparables al emplear mezclas tamponadas que comprenden ácido bórico y sales de borato solubles, tales como los boratos de metales alcalinos, para dar disoluciones de tratamiento que tienen un pH ligeramente alcalino, ligeramente ácido, o neutro. Por ejemplo, las mezclas de ácido bórico/bórax en las que la relación en peso en ácido a la sal es 20:1, tienen un pH de 6'90. Reduciendo la relación a 10:1, 5:1 ó 2:1, pueden prepararse disoluciones tamponadoras con un PH de 7'20, 7'50 ó 7'90.



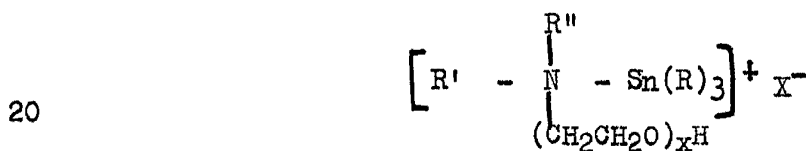
La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el 23 de Octubre de 1965 bajo el núm. 504.112, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

N O T A

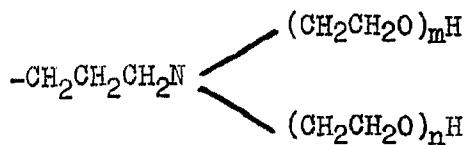
10 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años, son los siguientes:

15 1.- Un método de tratar un sustrato absorbente para hacerlo fungicida, caracterizado por impregnar dicho sustrato con una disolución acuosa que comprende un compuesto de boro inorgánico en combinación con un halogenuro de órganoestaño y amonio cuaternario de la fórmula

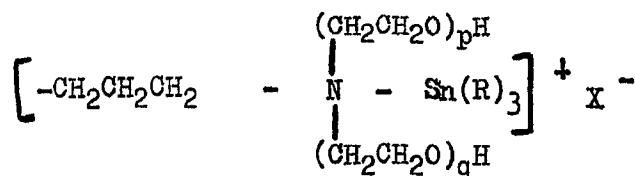


en la que X es un ión halogenuro y R es alcoholo inferior, estando dicho compuesto seleccionado del grupo: (A) en que R' es un hidrocarburo graso de cadena larga, R'' es  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_y\text{H}$ , y  $x+y$  es aproximadamente 10, (B) en el que R' es un hidrocarburo graso de cadena larga, R'' es  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_z\text{H}$ , y  $x+z$  es aproximadamente 50; (C) en el que R' es un hidrocarburo graso de cadena larga, R'' es

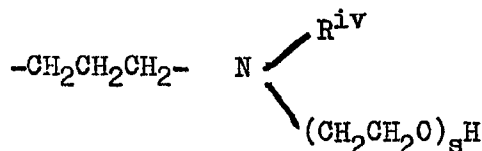
25



5 y  $x+m+n$  es aproximadamente 10; (D) en el que R' es un hidrocarburo graso de cadena larga, R'' es



10  $x+p+q$  es aproximadamente 10, R es alcoholo inferior y X es un ión halogenuro; (E) en que R' es  $\text{---(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_r\text{H}$ , R'' es

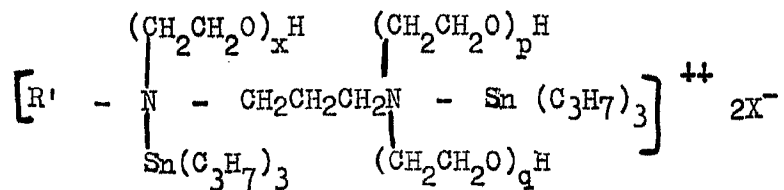


15  $x+r+s$  es aproximadamente 10, y R<sup>iv</sup> es un hidrocarburo graso de cadena larga.

2.- Un método según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que dicho sustrato absorbente es madera.

3.- Un método según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por el hecho de que dicho compuesto inorgánico de boro es el bórax, el ácido bórico, o una mezcla tamponadora de ácido bórico/borato soluble.

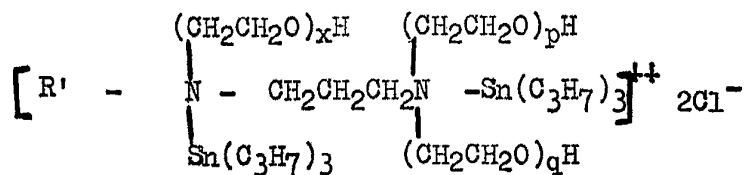
4.- Un método según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por el hecho de que dicho compuesto de organoestaño es



5

donde X es un ión de halogenuro, R' es un hidrocarburo graso de cadena larga, y  $x+p+q$  es aproximadamente 10.

5.- Un método según la reivindicación 4, caracterizado por el hecho de que dicho compuesto de órganoestaño es



10

en donde R' es un hidrocarburo graso de cadena larga, y  $x+p+q$  es aproximadamente 10.

15

6.- Un método según las reivindicaciones 4 ó 5, caracterizado por el hecho de que dicho compuesto inorgánico de boro es el bórax.

7.- Un método de tratar un sustrato absorbente para hacerlo fungicida.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

20

Esta Memoria, consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

31 JUL 1967

P. A.

Alberto de Elizaburu  
Por Encargo