

RAN 4450/33



337254

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

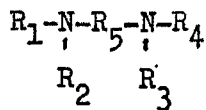
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPOSICIONES
PARA COMBATIR LAS ALGAS", a favor de la firma F. HOFFMANN-
LA ROCHE & CIE. S.A., residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

En el cuadro del invento que aquí se expone se han
descubierto nuevos agentes para combatir las algas, agentes
que tienen acción intensa y duradera, pero que carecen de pro-
piedades indeseables importantes.

5. Los agentes de este invento para combatir las algas
se caracterizan por contener uno o más compuestos de la fór-
mula



I



donde

- R_1 y R_4 significan radicales hidrocarburos alifáticos o cicloalifático-alifáticos, provistos de 10 a 15 átomos de carbono,
5. R_2 y R_3 significan hidrógeno o radicales alquílicos inferiores y
- R_5 significa una cadena alquilénica (que puede estar ramificada) con 2 a 10 átomos de carbono; al mismo tiempo que
10. R_1 y R_4 , junto con la cadena alquilénica que une los dos átomos de nitrógeno, contienen por lo menos 27 átomos de carbono,

o bien sales de adición de ácido o productos de cuaternización de dichos compuestos.

15. Entre los compuestos de la fórmula I son particularmente interesantes aquellos en los que R_1 y R_4 , así como R_2 y R_3 , tienen igual significado.

En la fórmula I que antecede, R_1 y R_4 constituyen preferentemente el radical 1,5,9-trimetil-decílico,

20. (que puede estar insaturado en posición 2,3, 4,5 y/o 8,9) el radical 1-metil-3-(2,6,6-trimetilciclohexil)-propílico, o el radical 1-metil-3-[2,6,6-trimetilciclohexen-(1)-il]-propílico. R_2 y R_3 son, preferentemente, hidrógeno o radicales alquílicos con 1 a 3 átomos de carbono, en particular
25. metilo. Por último, el número de átomos de carbono para

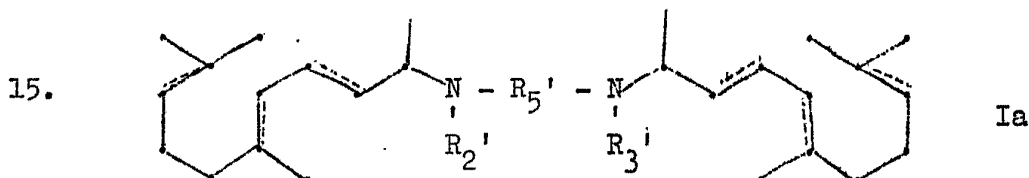


un radical no ramificado R_5 es conveniente que sea de 4 a 6, en particular, 6), y para un radical ramificado R_5 es conveniente que sea de 7 a 10, (en particular, 9).

5. Los compuestos pueden hallarse en forma de sales con ácidos orgánicos y con ácidos inorgánicos; por ejemplo, en forma de acetatos, halohidratos (en particular, clorhidratos), sulfatos o metansulfonatos.

10. Se obtienen productos de cuaternización apropiados por tratamiento, por ejemplo, con haluros de alquilo (como el bromuro de metilo) y sulfonatos de alquilo (como el sulfato de dimetilo).

Los agentes de este invento pueden contener, por ejemplo, los compuestos que se citan a continuación:



donde

20. R_2' y R_3' significan hidrógeno o metilo y R_5' significan una cadena polimetilénica, (que puede estar metil-ramificada) con 2 a 10 (y particularmente 6 ó 9) átomos de carbono, en tanto que los enlaces representados por las líneas



de trazos pueden estar hidrogenados, y sus sales de adición de ácido o sus productos de cuaternización. Representantes preferidos del radical R_5' son el grupo hexametilénico y los grupos trimetil-hexametilénicos, como el grupo 2,2-dimetil-4-metil-hexametilénico y el 2-metil-4,4-dimetil-hexametilénico.

Como ejemplos de los compuestos de la fórmula Ia cabe señalar:

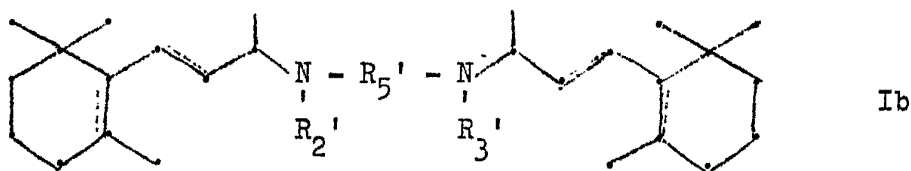
- la N,N'-bis-(1,5,9-trimetildecil)-1,2-etilendiamina,
10. la N,N'-bis-(1,5,9-trimetildecil)-N,N'-dimetil-1,2-etilendiamina,
- el bis-(metobromuro) de N,N'-bis-(1,5,9-trimetildecil)-N,N'-dimetil-1,2-etilendiamina,
- la N,N'-bis-(1,5,9-trimetildecil)-1,6-hexandiamina,
15. la N,N'-bis-(1,5,9-trimetildecil)-N,N'-dimetil-1,6-hexandiamina,
- el bis-(metobromuro) de N,N'-bis-(1,5,9-trimetildecil)-N,N'-dimetil-1,6-hexandiamina,
- la N,N'-bis-[1,5,9-trimetildecatrien-(2,4,8)-il]-1,6-hexandiamina,
20. la N,N'-bis[1,5,9-trimetildecaen-(4)-il]-1,6-hexandiamina,
- la N,N'-bis-(1,5,9-trimetildecil)-2,2-dimetil-4-metil-1,6-hexandiamina y



La N,N'-bis-(1,5,9-trimetildecil)-2-metil-4,4-dimetil-1,6-hexandiamina.

Los dos compuestos citados en último lugar se emplean de preferencia mezclados entre sí.

5. Además, los agentes de este invento pueden contener también, por ejemplo, los compuestos de la fórmula siguiente



donde los radicales R_2' , R_3' y R_5' tienen el mismo significado que en la fórmula Ia, y sus sales de adición de ácido o sus productos de cuaternización; por ejemplo:

15. el bis-metobromuro de N,N'-bis- {1-metil-3-[2,6,6-trimetilciclohexen-(1)-il]-propil} -N,N'-dimetil-1,5-pentandiamina,
20. el bis-(metobromuro) de N,N'-bis-(1-metil-3-[2,6,6-trimetilciclohexil]-propil)-N,N'-dimetil-1,4-butandiamina,



- el diclorhidrato de N,N'-bis-(1-metil-3-[2,6,6-trimetil-
-ciclohexil]-propil)-N,N'-dimetil-1,4-butandiamina,
- el bis-(metobromuro) de N,N'-bis-(1-metil-3-[2,6,6-tri-
metilciclohexen-(1)-il]-propil)-N,N'-dimetil-1,6-
5. hexandiamina,
- el bis-(metobromuro) de N,N'-bis-(1-metil-3-[2,6,6-
trimetilciclohexil]-propil)-N,N'-dimetil-1,5-penta-
diamina,
- el bis-(metobromuro) de N,N'-bis-(1-metil-3-[2,6,6-
10. trimetilciclohexil]-propil)-N,N'-dimetil-1,6-hexan-
diamina,
- el bis-(metobromuro) de N,N'-bis-(1-metil-3-[2,6,6-
trimetilciclohexil]-propil)-N,N'-dimetil-1,2-etan-
diamina,
15. la N,N'-bis-(1-metil-3-[2,6,6-trimetilciclohexil]-pro-
pil)-1,2-etandiamina,
- la N,N'-bis-(1-metil-3-[2,6,6-trimetilciclohexil]-pro-
pil)-N,N'-dimetil-1,2-etandiamina,
- la N,N'-bis-(1-metil-3-[2,6,6-trimetilciclohexil]-pro-
20. pil)-1,6-hexandiamina,
- la N,N'-bis-(1-metil-3-[2,6,6-trimetilciclohexil]-pro-
pil)-N,N'-dimetil-1,6-hexandiamina,



la N,N'-bis-(1-metil-3-[2,6,6-trimetilciclohexil]-propil)-2,2-dimetil-4-metil-1,6-hexandiamina, y la N,N'-bis-(1-metil-3-[2,6,6-trimetilciclohexil]-propil)-2-metil-4,4-dimetil-1,6-hexandiamina.

5. Los dos compuestos citados en último lugar se emplean de preferencia mezclados entre sí.

Los agentes de este invento actúan además de "repelentes" o "atractivos" para los insectos (por ejemplo contra las moscas) y también tienen considerable acción bactericida (por ejemplo contra la Escherichia coli).

10.

Los agentes de este invento tienen muy buena aptitud para impedir el crecimiento de las algas. También actúan inhibitoriamente contra el crecimiento de las algas aún en gran dilución; por ejemplo, en concentración de 0,1 a 10 partes por millón (ppm) del medio que se trate. La

15.

concentración necesaria para impedir el crecimiento de las algas se halla en relación con la frecuencia de aplicación de la materia activa. En la escala de 1 a 6 ppm, y en particular 2 a 5 ppm, el efecto de inhibición deseado se mantiene, sin renovar la aplicación, durante varias semanas. Con con-

20.

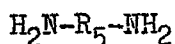
centraciones todavía menores es conveniente, a causa de la lenta inactivación de la materia activa presente, agregar de nuevo pequeñas cantidades de dicha materia.

25.

La preparación de los compuestos utilizables según este invento puede efectuarse de manera ya de sí conocida; por ejemplo, mediante condensación reductora de una



diamina de la fórmula



con compuestos de carbonilo apropiados.

5. Los citados compuestos pueden emplearse en las formas de uso acostumbradas para impedir el desarrollo de las algas; por ejemplo, en forma de sales solubles en agua o sus soluciones, o en forma de emulsiones o concentrados emulgibles.

10. Las sales solubles en agua (como por ejemplo los acetatos, los clorhidratos o ^{los} sulfatos) de los compuestos de este invento pueden emplearse, por ejemplo, atando a la boca de una manguera un recipiente permeable (por ejemplo, una bolsa de tela) lleno de estas sales y haciendo pasar agua por la bolsa hacia la pila o depósito que se quiere proteger del desarrollo de algas.
15. Las sales entran así en disolución y al mismo tiempo son distribuidas en el depósito por la corriente de agua.

20. Si los depósitos o piscinas están provistos de instalaciones filtrantes de recirculación, los compuestos de este invento, en forma de sales solubles en agua, pueden aplicarse a la capa de filtración; también de este modo entran las materias activas paulatinamente en disolución en el agua circulante.



- Los concentrados emulgibles de los compuestos de este invento pueden prepararse, por ejemplo, tratando los compuestos en cuestión con un pequeño exceso, sobre la cantidad teóricamente necesaria para la formación de la sal, de un ácido (por ejemplo, ácido acético) y agua, o mezclándolos con una cantidad, suficiente para la emulsión con el agua, de un emulgente apropiado.
- 5.

Ejemplos de empleo

1. A 9,5 litros de agua se añaden, agitando, 500
10. cc de ácido acético concentrado (al 95-100%) y, a continuación, 2,5 kg de N,N'-bis-[1-metil-3-(2,6,6-trimetil-ciclohexil)-propil]-1,5-hexandiamina. El concentrado límpido que así se origina, con un contenido de materia activa del 20 %, es apto para la dilución directa con agua.
15. 1 litro de este concentrado se vierte, agitando, en un recipiente de 10 a 15 litros de capacidad (por ejemplo, una regadera) y se diluye con agua hasta 10 litros aproximadamente. Se distribuye esta solución, uniformemente, sobre la superficie de una pila que contiene unos 50 m³ de
20. agua. Después de agitar brevemente, la substancia queda disuelta y se asegura por tiempo considerable la protección deseada contra el desarrollo de algas.

El concentrado puede mezclarse también por medio de una bomba dosificadora o de recirculación.



- De manera análoga se emplea una mezcla en partes iguales de N,N'-bis-(1,5,9-trimetildecil)-2,2-dimetil-4-metil-1,6-hexandiamina y N,N'-bis-(1,5,9-trimetildecil)-2-metil-4,4-dimetil-1,6-hexandiamina, o una mezcla
5. en partes iguales de N,N'-bis-(1-metil-3-[2,6,6-trimetilciclohexil]-propil)-2,2-dimetil-4-metil-1,6-hexandiamina y N,N'-bis-(1-metil-3-[2,6,6-trimetilciclohexil]-propil)-2-metil-4,4-metil-1,6-hexandiamina, en lugar de la N,N'-bis-(1-metil-3-[2,6,6-trimetilciclohexil]-propil)-1,6-
10. -hexandiamina.
2. A la boca de entrada de agua de una piscina se sujeta muy firmemente un saco de tela (por ejemplo, de algodón tupido) que contiene 250 g de diclorhidrato de N,N'-bis-(1-metil-3-[2,6,6-trimetilciclohexil]-propil)-1,6-hexandia-
15. mina. Se abre el grifo y se deja que el agua pase en corriente rápida por el saco de tela lleno de substancia, hacia la piscina. Al cabo de breve tiempo la substancia se ha disuelto por completo y distribuido uniformemente en el agua. Entonces se completa el agua hasta el volumen deseado de 50 m³.
20. 3. En una piscina de 4 m de anchura, 7 m de longitud y 1,8 m de profundidad de agua, equipada con bomba de recirculación e instalación filtrante, se introducen 250 g de diclorhidrato de N,N'-bis-(1,5,9-trimetildecil)-1,6-hexandiamina, aplicando la substancia delante de la capa
25. de filtro, en el sentido de circulación del agua bombeada,



- y haciendo a continuación circular el agua a través de la instalación filtrante durante 2 horas, por medio de la bomba de recirculación, Transcurrido dicho tiempo, la substancia se ha disuelto por completo y distribuido uniformemente en
5. el agua, con lo que se logra la deseada protección contra el desarrollo de algas.
 4. Unos depósitos de acuario, de cristal, con unos 10 litros de agua corriente, que se mantiene uniformemente en movimiento por medio de aire burbujeante y a temperatura
 10. de 20 a 25° mediante termostato, se iluminan con una lámpara de vapor de mercurio y se tratan con los compuestos que a continuación se indican, en dos concentraciones. Al día siguiente, se inoculan estos depósitos, junto con otros cuatro semejantes que no contienen ninguna materia protectora
 15. contra el desarrollo de las algas, con la misma cantidad de una suspensión de algas. Al cabo de 21 días se averigua la intensidad de desarrollo de algas en los diversos depósitos de cristal, determinándola en % de turbidez del agua. Los resultados se indican en la tabla que sigue.



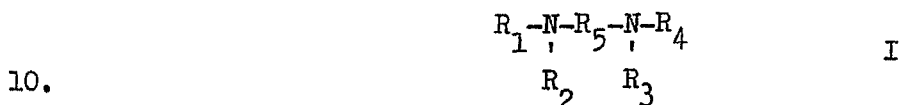
Compuesto	Concentración de las substancias, en ppm	Desarrollo de algas, en % de turbidez del agua
Controles sin adición de materia protectora	-	60
" " " " "	-	70
5. " " " " "	-	70
" " " " "	-	60
N,N'-bis-(1-metil-3-[2,6,6-trimetilciclohexil]-propil)-1,6-hexandiamina	2,5	0-10
10. N,N'-bis-(1,5,9-trimetildecil)-1,6-hexandiamina	2,5	0-20
N,N'-bis-(1,5,9-trimetildecil)-1,2-etilendiamina	2	0-20
N,N'-bis-(1,5,9-trimetildecil)-N,N'-dimetil-1,2-etilendiamina	2,5	0-20
15. N,N'-bis-(1,5,9-trimetildecil)-N,N'-dimetil-1,6-hexandiamina	2,0	0-20
bis-(metocloruro) de N,N'-bis-(1-metil-3-[2,6,6-trimetilciclohexil]-propil)-N,N'-dimetil-1,4-butandiamina	2,5	0,20
bis-(metobromuro) de N,N'-bis-(1-metil-3-[2,6,6-trimetilciclohexen-(1)-il]-propil)-N,N'-dimetil-1,6-hexandiamina	2,5	0-10
20. N,N'-bis-(1-metil-3-[2,6,6-trimetilciclohexil]-propil)-1,2-etandiamina	2,5	0-10
N,N'-bis-(1-metil-3-[2,6,6-trimetilciclohexil]-propil)-N,N'-dimetil-1,6-hexandiamina	2,0	0-10



REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente Suiza nº 2789/66 del 25 de Febrero de 1966.

5. 1. Procedimiento para la preparación de composiciones para combatir las algas, según la reivindicación 1, caracterizado por incorporar a un material de vehículo uno o más compuestos de la fórmula



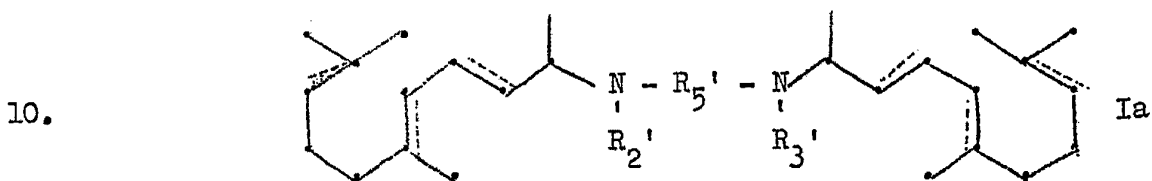
donde

- R_1 y R_4 significan radicales hidrocarburos alifáticos o cicloalifático-alifáticos, provistos de 10 a 15 átomos de carbono,
15. R_2 y R_3 significan hidrógeno o radicales alquílicos inferiores,
- R_5 significa una cadena alquilénica (que puede estar ramificada) con 2 a 10 átomos de carbono y
- R_1 y R_4 , junto con la cadena alquilénica que une ambos



átomos de nitrógeno, contienen por lo menos 27
átomos de carbono,
o sales de adición de ácido o productos de cuaterniza-
ción de estos compuestos.

5. 2. Procedimiento, definido en la reivindicación 1,
caracterizado por incorporar a un material de vehículo uno
o más compuestos de la fórmula



15. donde los radicales R_2' y R_3' significan hidrógeno o metilo, R_5' significa una cadena polimetilénica (que puede estar metil-ramificada) con 2 a 10 (y en particular 6 ó 9) átomos de carbono, y los enlaces representados por líneas de trazos pueden estar hidrogenados,

20. o sales de adición de ácido o productos de cuaternización de estos compuestos.

3. Procedimiento definido en la reivindicación 2,



caracterizado por incorporarse a un material de vehículo la N,N'-bis-(1,5,9-trimetildecil)-1,6-hexandiamina.

4. Procedimiento definido en la reivindicación 2, caracterizado por incorporarse a un material de vehículo
5. la N,N'-bis-(1,5,9-trimetildecil)-1,2-etilendiamina.

5. Procedimiento definido en la reivindicación 2, caracterizado por incorporarse a un material de vehículo bis-(metobromuro) de N,N'-bis-(1,5,9-trimetildecil)-N,N'-dimetil-1,2-etilendiamina.

10. 6. Procedimiento definido en la reivindicación 2, caracterizado por incorporarse a un material de vehículo N,N'-bis-(1,5,9-trimetildecil)-N,N'-dimetil-1,6-hexandiamina.

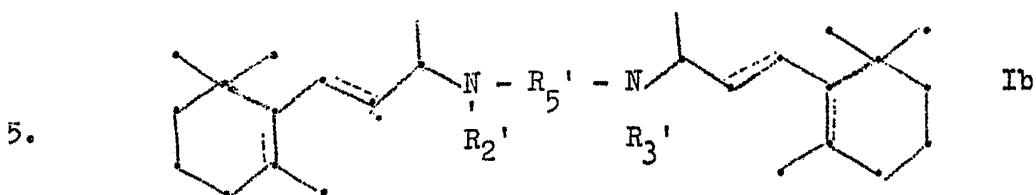
7. Procedimiento definido en la reivindicación 2, caracterizado por incorporarse a un material de vehículo bis-(metobromuro) de N,N'-bis-(1,5,9-trimetildecil)-N,N'-dimetil-1,6-hexandiamina.
- 15.

8. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por incorporarse a un material de vehículo N,N'-bis-(1,5,9-trimetildecil)-2,2-dimetil-4-metil-1,6-hexandiamina y N,N'-
20. -(1,5,9-trimetildecil)-2-metil-4,4-dimetil-1,6-hexandiamina.

9. Procedimiento definido en la reivindicación 1, caracterizado por incorporarse a un material de vehículo uno



o más compuestos de la fórmula general.



donde los radicales

10. R_2' y R_3' significan hidrógeno o metilo,
 R_5' significa una cadena polimetilénica
(que puede estar metil-ramificada) con
2 a 10 (y en particular 6 ó 9) átomos de
carbono y los enlaces representados por
líneas de trazos pueden estar hidrogandos,
15. o sales de adición de ácido o productos de cuaternización de
estos compuestos.

20. 10. Procedimiento definido en la reivindicación 9,
caracterizado por incorporarse a un material de vehículo
N,N'-bis-(1-metil-3-[2,6,6-trimetilciclohexil]-propil)-1,6-
hexandiamina,

11. Procedimiento definido en la reivindicación 9,



caracterizado por incorporarse a un material de vehículo bis-(metobromuro) de N,N-bis-(1-metil-3-[2,6,6-trimetilciclohexil]-propil)-N,N'-dimetil-1,4-butandiamina.

5. 12. Procedimiento definido en la reivindicación 9, caracterizado por incorporarse a un material de vehículo bis-(metobromuro) de N,N'-bis-(1-metil-3-[2,6,6-trimetilciclohexen(1)-il]-propil)-N,N'-dimetil-1,6-hexandiamina.

10. 13. Procedimiento definido en la reivindicación 9, caracterizado por incorporarse a un material de vehículo N,N'-bis-(1-metil-3-[2,6,6-trimetilciclohexil-propil)-1,2-etandiamina.

14. Procedimiento definido en la reivindicación 9, caracterizado por incorporarse a un material de vehículo N,N'-bis-(1-metil-3-[2,6,6-trimetilciclohexil]-propil)-N,N'-dimetil-1,6-hexandiamina.

- ,15. 15. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por incorporarse a un material de vehículo N,N'-bis-(1-metil-3-[2,6,6-trimetilciclohexil]-propil)-2,2-dimetil-4-metil-1,6-hexandiamina y N,N'-bis-(1-metil-3-[2,6,6-trimetilciclohexil]-propil)-2-metil-4,4-dimetil-1,6-hexandiamina.

20. 16. Procedimiento para la preparación de composiciones para combatir las algas.



Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 18 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara, acompañadas de la documentación reglamentaria.

Madrid, a 24 de Febrero 1967

P. A.

JAMES ISEBA

E. R.

Firmado: JOSÉ RODRÍGUEZ