



15

349325

MEMORIA DESCRIPTIVA
DE UNA PATENTE DE INVENCION, POR VEINTE AÑOS EN ESPAÑA,
A FAVOR DE BUCKMAN LABORATORIES, INC, DE NACIONALIDAD
NORTEAMERICANA, RESIDENTE EN 1256 NORTH MCLEAN BOULEVARD
MEMPHIS - TENNESSEE 38108 - U.S.A.

s o b r e

"PROCEDIMIENTO PARA EL CONTROL TEMPORAL DEL CRECIMIENTO
Y REPRODUCCION DE MICROORGANISMOS".



Esta invención se refiere a un método de control temporal del crecimiento y reproducción de microorganismos. Particularmente, los esteres del ácido tiosulfónico de esta invención son útiles porque impiden el crecimiento y proliferación de microorganismos en procesos y productos industriales y agrícolas.

- 5.- Muchos materiales sugeridos previamente para el control y reproducción de microorganismos si bien son microbicidas efectivos, no son completamente satisfactorios debido a la estabilidad de estos compuestos. La mayoría son demasiado estables, pero algunos son demasiado inestables. La objeción principal que se hace al uso de sustancias tóxicas que son muy estables es la alta acción de estos materiales en los cursos de agua ambientales, fuentes de agua potable, suelo, etc. Además, el uso de tales microbicidas, aun cuando su uso es una aplicación única, no es aceptable en la industria de fabricación de papel si el papel así producido es destinado para el envase de alimentos. Lo último es cierto debido a la posibilidad de tener residuos extraíbles presentes en el papel. Además de la contaminación ambiental, el uso de materiales tóxicos estables en agricultura es muy nocivo porque conduciría a la contaminación de productos alimenticios y en superficies a la falta de producción por extensos períodos de tiempo. En lo concerniente a la contaminación causada por el uso, y particularmente el uso repetido y continuo de tales pesticidas se hace alusión en las siguientes publicaciones, las cuales son hechas por este medio una parte de esta solicitud.
- 10.- Año 1966 - Fuentes de contaminación para la industria.
- 15.- Química e Ingeniería. Noticia 44:22 (31 Octubre 1966)
- 20.-
- 25.-
- 30.-



Año 1967 - Líneas generales de la Ley de aguas duras.

Química - Semana 100: 25-26 ilustrada. (25 Marzo 1967).

Woodwell G.M. 1967 - Sustancias tóxicas y ciclos ecológicos. Ciencia física Americana. 216(3): 24-31, ilustrada

5.-

Marzo 1967.

Gould R.F. 1966 - Organos pesticidas en el medio ambiente. Avances en Química series 60. Química Americana Soc. Washington D.C. 309 pp.

10.-

Una objeción adicional al uso de sustancias tóxicas estables es que puede ocurrir la interferencia con plantas para el tratamiento biológico de desechos. Esto es particularmente cierto en las industrias de la pulpa y el papel donde el tratamiento biológico de efluentes puede seguir en procesos de secuencia inmediata en los cuales el control del crecimiento y proliferación de microorganismos es altamente deseado.

15.-

Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un proceso para el control de microorganismos, evitándose las desventajas de los anteriores procesos.

20.-

Otro objeto de nuestra invención es proporcionar un proceso para el control de la formación de limo de microorganismos en pulpa y aguas de fábricas de papel, las cuales tendrán un alto grado de eficacia sobre la amplia escala de concentraciones de material celulósico encontrado en tales sistemas acuosos.

25.-

Otro objeto de nuestra invención es proporcionar un proceso para el control de microorganismos empleando un agente tóxico o de control que es posteriormente convertido en no tóxico.

30.-

Todavía otro objeto de nuestra invención es pro-



porcionar un procesó empleando un agente tóxico o de control para el tratamiento del suelo, el cual destruirá completamente los microorganismos existentes en el suelo, pero en corto tiempo el agente agregado será convertido en no tóxico.

5.-

Estos y otros objetos y ventajas de la presente invención parecerán evidentes a medida que la descripción prosiga.

10.-

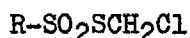
Para la realización de los fines precedentes y relatados, esta invención comprende, como se verá más adelante, los rasgos descritos completamente y señalados particularmente en las reivindicaciones, la siguiente descripción establece en detalle ciertas características ilustrativas de la invención que indican, sin embargo, pocas de las varias

15.-

maneras en las cuales los principios de la invención pueden ser utilizados.

20.-

En resumen, los objetos y ventajas precedentes son obtenidos empleando sulfonatos de clorometil alcanotiol como un agente para el control del crecimiento y proliferación de microorganismos, que tienen la fórmula:



donde R es un grupo alcano que contiene de 1 a 4 átomos de carbono.

25.-

Ciertos compuestos revelados en el anterior arte como son mostrados debajo, si bien son microbicidas potentes no son completamente suficientes para el control de microorganismos en sistemas de procesos industriales y en aplicaciones agrícolas.

30.-

Los esterres triclorometil de ácidos tiosulfónicos revelados por Hardy y col. en la patente U.S.A. 2.877.258



no obstante ser efectivos inicialmente para el control de microorganismos, pierden muy rápidamente estos efectos tóxicos en un medio acuoso.

- Realmente, esta pérdida sumamente rápida de toxicidad por estos materiales haría imposible la aplicación de estos compuestos para el control de microorganismos excepto en los raros momentos donde el contacto íntimo entre el tóxico y los microorganismos puede ser obtenido en un corto período de tiempo y donde la reinoculación del material tratado no tiene lugar. Además, los esteres triclorometil de ácidos tiosulfónicos tienen aroma desagradable y son materiales lacrimógenos.
- Los esteres 2-cloróetil de ácidos tiosulfónicos revelados por Szabo y col, en la patente U.S.A. 3.275.506 son microbicidas efectivos. Sin embargo, estos materiales son sumamente estables en un medio acuoso. Esto terminaría en acción alta de estos materiales en aplicación agrícola, particularmente aplicaciones repetidas, y requeriría un tiempo largo de demora antes de que el suelo pueda ser plantado con una siembra útil. Estos materiales no serían por lo tanto útiles para tratar sistemas de procesos industriales, esto es, en las industrias de la pulpa y el papel, donde grandes cantidades de efluentes pueden ser arrojadas en una extensión de agua o tratadas en un sistema de distribución biológica.
- Nosotros hemos descubierto que ciertos sulfonatos de clorometil tiol, por otra parte, no son solamente microbicidas muy efectivos sino que también son materiales los cuales tienen la propiedad de estabilidad controlada. Estos materiales son mucho más estables que los sulfonatos de
- 5.-
10.-
15.-
20.-
25.-
30.-



los ésteres triclorometil tiol, pero mucho menos estables que los ésteres 2-cloroetil de ácidos tiosulfónicos. Esta situación ideal evita las desventajas del anterior arte de procesos, previamente mencionado.

- 5.- Una propiedad sobresaliente de los compuestos de nuestra invención es que ellos son estables cuando están en forma concentrada, pero cuando se pulverizó el suelo o también se diluyó con agua, ellos se descomponen lentamente, llegando a ser no tóxicos. Es por esta razón que estos
- 10.- compuestos altamente tóxicos pueden ser usados en la fabricación del papel que es usado posteriormente en la industria alimenticia. Además, tales productos pueden ser usados en la fabricación del papel cuando el efluente es tratado después en un proceso de purificación por bio-oxidación. Por
- 15.- la misma razón, estos compuestos pueden ser aplicados al suelo, el cual puede luego ser plantado dentro de pocos días con vista a una cosecha útil.
- 20.- Como concentración de los ácidos tiosulfónicos que pueden ser agregados a los sistemas acuosos cuando se usan para el control de microorganismos, las cantidades adecuadas varían desde 0'05 a 500 por millón de partes de agua. Si, sin embargo, la proporción del agua respecto al material orgánico es baja, por ejemplo, 10 a 1 o menos, se agregan al sistema cantidades adecuadas de los ésteres que varían
- 25.- desde 0'1 a 1.000 partes por millón de partes de material orgánico. Se comprenderá, por supuesto, que las cantidades grandes de ésteres pueden ser usadas con efecto no perjudicial, pero tales cantidades aumentan el costo de la operación con beneficio material limitado.
- 30.- Los ésteres clorometil de ácidos tiosulfónicos



pueden ser preparados por los siguientes métodos:

- 1.- Reacción de una sal de sodio de un ácido tiosulfónico con bromoclorometano.
 - 2.- Reacción de una sal de ácido sulfínico con cloruro de clorometano sulfenilo.
- 5.-

Ya que tales reacciones son bien conocidas por aquellos expertos en el arte, los métodos para la preparación de estos compuestos no serán discutidos posteriormente.

- Los compuestos de la presente invención pueden ser usados solos como bactericidas o fungicidas, o aplicados juntos con sólidos inertes para formar polvo o suspendidos con un líquido diluyente adecuado, preferiblemente conteniendo agua. Si se desea, pueden ser usados agentes superficiales activos o agentes humectantes y/o sólidos inertes en las formulaciones. En tales casos, el ingrediente activo puede variar desde 0'01 a 95% por peso de la composición completa. En lugar de agua, pueden emplearse solventes orgánicos; por ejemplo, hidrocarburos como benceno, tolueno, xileno, kerosene, diesiel oil, fuel oil y nafta de petróleo; cetonas, tales como acetona, metil etil cetona; hidrocarburos clorados, tales como tetracloruro de carbono, cloroformo, tricloroetileno; ésteres, tales como acetato de etilo, acetato de amilo y acetato de butilo; éteres tales como éter de monometil etilenglicol y éter de monometil dietilenglicol; alcoholes, tales como etanol, 2-propanol, alcohol amílico, etilenglicol, y otros, tales como dimetil formamida y sulfóxido de dimetilo. Pueden ser utilizadas mezclas de agua y solventes orgánicos, ya sea como soluciones, ya sea como emulsiones. Los ésteres clorometílicos de ácidos tiosulfónicos pueden ser aplicados con portadores tales como talco, pirofilita, sílice sintético fino, kieselgur, tiza, tierra de diatomeas, carbonato de calcio, bentoni-
- 10.-
- 15.-
- 20.-
- 25.-
- 30.-



ta, galactita, harina de trigo, harina de soya, piedra pómez, trípoli, harina de madera, harina de cáscara de nuez, harina de sequoia y lignina. Frecuentemente, es conveniente incorporar un agente activo superficial en la composición destructora de hongos o de bacterias de la presente invención.

5.-

En general, son preferidos los dispersantes no iónicos. Los ejemplos de tales dispersantes no iónicos incluyen alquil fenoxipolioxietilen etanol o alquil polioxietilen etanol.

10.-

Con el fin de revelar la naturaleza de la invención más claramente, se darán los siguientes ejemplos ilustrativos. Está entendido, sin embargo, que la invención no será limitada a las condiciones específicas o detalles expuestos en estos ejemplos, excepto que tales limitaciones estén especificadas en las reivindicaciones anexas.

15.-

EJEMPLO I

Los tiolsulfonatos clorados mencionados fueron experimentados por el método del sustrato de pulpa descrito en la patente norteamericana 2.881.070, usando *Aerobacter aerogenes* y un sustrato de pulpa que fué tamponado a un valor de pH de 6.5. Además, la actividad biocida residual de los tiolsulfonatos fué determinada en varias concentraciones, en donde el intoxicante y el sustrato de pulpa fueron calentados a 50°C por los períodos de tiempo de 0, 4, 24, 48 y 96 horas antes de que el inóculo fuese agregado. Este método de ensayo biológico se usó porque es muy sensible y mide las propiedades deseadas; especialmente, el efecto de estos materiales en sistemas biológicos. Los resultados están resumidos en la tabla 1.

20.-

25.-

30.-



Tabla 1 .- La concentración de los intoxicantes requeridos al efecto del 80% o un mayor porcentaje de muertes de *Aerobacter aerogenes* en el ensayo de sustrato de pulpa a un pH de 6.5 después de los períodos dados a 50°C.

5.-	Intoxicantes	Mínimo de concentración inhibitoria del intoxicante a 50°C.				
		Períodos en horas				
		0	4	24	48	96
		Partes por millón				
	Sulfonato de triclorometil metanotiol	0'3	50	-	-	-
10.-	Sulfonato de triclorometil butanotiol	2'0	8'0	500	-	-
	Sulfonato de clorometil metanotiol	0'3	1'0	8'0	12	50
	Sulfonato* de clorometil 1-butanotiol*	0'5	1'0	2'0	25	300
15.-	Sulfonato* de clorometil 1-pentanotiol*	2'0	2'0	4'0	4'0	4'0
	Sulfonato de 2-cloroetil etanotiol	2'0	4'0	8'0	8'0	16
	Sulfonato de 2-cloroetil metanotiol	1'0	2'0	6'0	6'0	8'0

* Resultados similares se obtuvieron donde el grupo alquilo fué una cadena ramificada.

EJEMPLO II

El efecto de los tiolsulfonatos clorados en el crecimiento de *Aspergillus niger* fué determinado como se describió en el ejemplo 5 de la patente Norteamericana 3.193.448. Como en el ejemplo 1, la actividad biocida residual de los tiolsulfonatos fué determinada a varias concentraciones donde el intoxicante y el sustrato de pulpa fueron calentados a 50°C por períodos de tiempo de 0, 4, 24, 48 y 96 horas antes de que fuese agregado el inóculo.

Después de 14 días de incubación, se notó la más baja



concentración de intoxicante que impidió completamente el crecimiento de *Aspergillus niger*. Los resultados están resumidos en la tabla 2.

Tabla 2.- Las concentraciones de los intoxicantes requeri-

5.- das para realizar el impedimento completo de *Aspergillus niger* en un ensayo de sustrato de pulpa después de los períodos de tiempo dados a 50°C.

		Mínimo de concentración inhibitoria del intoxicante a 50°C.				
		Períodos en horas				
10.-		0	4	24	48	96
	Intoxicantes	Partes por millón				
	Sulfonato de triclorometil metanotiol 7.0		20	2500	-	-
	Sulfonato de triclorometil butanotiol 5.0		15	700	-	-
15.-	Sulfonato de clorometil metanotiol 5.0		7.0	50	300	300
	Sulfonato de clorometil 1-butanotiol 7.0		10	150	150	200
	Sulfonato de clorometil 1-pentanotiol 15		20	150	150	200
20.-	Sulfonato de 2-cloroetil etanotiol 25		25	50	100	150
	Sulfonato de 2-cloroetil metanotiol 25		50	150	150	300

EJEMPLO III

25.- Los factores del mínimo de concentración inhibitoria (M.I.C.) fueron calculados utilizando los datos de los ejemplos 1 y 2. El factor M.I.C es igual al valor numérico de la concentración, generalmente expresado en partes por millón del compuesto requerido para realizar el control del microorganismo, donde el compuesto fué acumulado por ahora y bajo las condiciones experimentales estable-

30.-



cidas antes de la inoculación del ensayo, dividido por la concentración del compuesto requerido para realizar el mismo grado de control bajo las mismas condiciones pero a tiempo cero de descomposición y a 50°C. Los resultados están tabulados en la tabla 3ª.

Tabla 3.- Factor de concentración inhibitoria mínima para varios tiolsulfonatos clorados.

	A.aerogenes(pH6.5)					A.niger (14 días de incubación)					
	Horas a 50°C					Horas a 50°C					
	0	4	24	48	96	0	4	24	48	96	
10.-											
	Sulfonato de tri-clorometil meta-netiol	1.0	167	-	-	-	1.0	2.9	357	-	-
	Sulfonato de tri-clorometil buta-netiol	1.0	4.0	250	-	-	1.0	3.0	140	-	-
15.-											
	Sulfonato de clorometil metaneti-ol	1.0	3.0	27	40	167	1.0	1.4	10	60	60
	Sulfonato de clorometil butane-tiol	1.0	2.0	4.0	5.0	300	1.0	1.4	21	21	29
20.-											
	Sulfonato de clo-rometil pentane-tiol	1.0	1.0	2.0	2.0	2.0	1.0	1.3	10	10	13
	Sulfonato de 2-cloroetil etane-tiol	1.0	2.0	4.0	4.0	8.0	1.0	1.0	2.0	4.0	6.0
	Sulfonato de 2-cloroetil meta-netiol	1.0	2.0	6.0	6.0	8.0	1.0	2.0	6.0	6.0	12

25.- Los datos resumidos en las tablas 1, 2 y 3 muestran que los sulfonatos de clorometil alcanotiol, donde el grupo alcano contiene de 1 a 4 átomos de carbono, son microbicidas muy efectivos, pero, después de 96 horas, su eficacia como intoxicantes decayó bruscamente. Se obtuvieron resultados similares cuando el grupo alcano contenía de 2 a 3

30.-



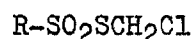
átomos de carbono. En contraste, los sulfonatos clorados alquil tiol en los cuales el cloro es más de uno, el átomo de carbono eliminado del azufre divalente (por ejemplo, sulfonato de 2-cloroetil metanotiol y sulfonato de 2-cloroetil etanotiol) aún después de 96 horas son intoxicantes muy efectivos, lo que indica que estos compuestos son muy estable. Estos datos por lo tanto indican que los ésteres de triclorometilo de los ácidos tiolsulfónicos son muy inestables, descomponiéndose demasiado rápidamente, formando productos de descomposición no tóxicos. Además, los ésteres triclorometílicos tienen generalmente un fuerte aroma irritante.

A causa de que la precedente especificación contiene expresiones preferidas de la invención, las cuales fueron meramente elegidas para propósitos de ilustración, está entendido que las variaciones y modificaciones pueden ser hechas de una manera convencional y de acuerdo con las enseñanzas de la misma, sin apartarse de la invención o de sus propósitos como se ha definido en las reivindicaciones anexas.

N O T A

En resumen, la presente solicitud recaerá sobre las reivindicaciones siguientes.

1ª.- Procedimiento para el control temporal del crecimiento y reproducción de microorganismos, caracterizado por comprender el contacto de dichos microorganismos con sulfonato de clorometil alcanotiol que tiene la fórmula



donde R es un grupo alcano que contiene de 1 a 4 átomos de carbono en una cantidad suficiente para inhibir el crecimiento y reproducción de dichos microorganismos.

15 ENE 1968

2ª.- Procedimiento para el control temporal del crecimiento y reproducción de microorganismos, según la reivindicación primera, caracterizado porque R puede ser metano, etano, 1-propano, 2-propano, 1-butano, o 2-butano.

5.-

3ª.- PROCEDIMIENTO PARA EL CONTROL TEMPORAL DEL CRECIMIENTO Y REPRODUCCION DE MICROORGANISMOS.

Según se describe en la presente memoria que consta de trece folios mecanografiados por una sola cara, y dibujos.

Madrid,

15 ENE 1968





349325

15

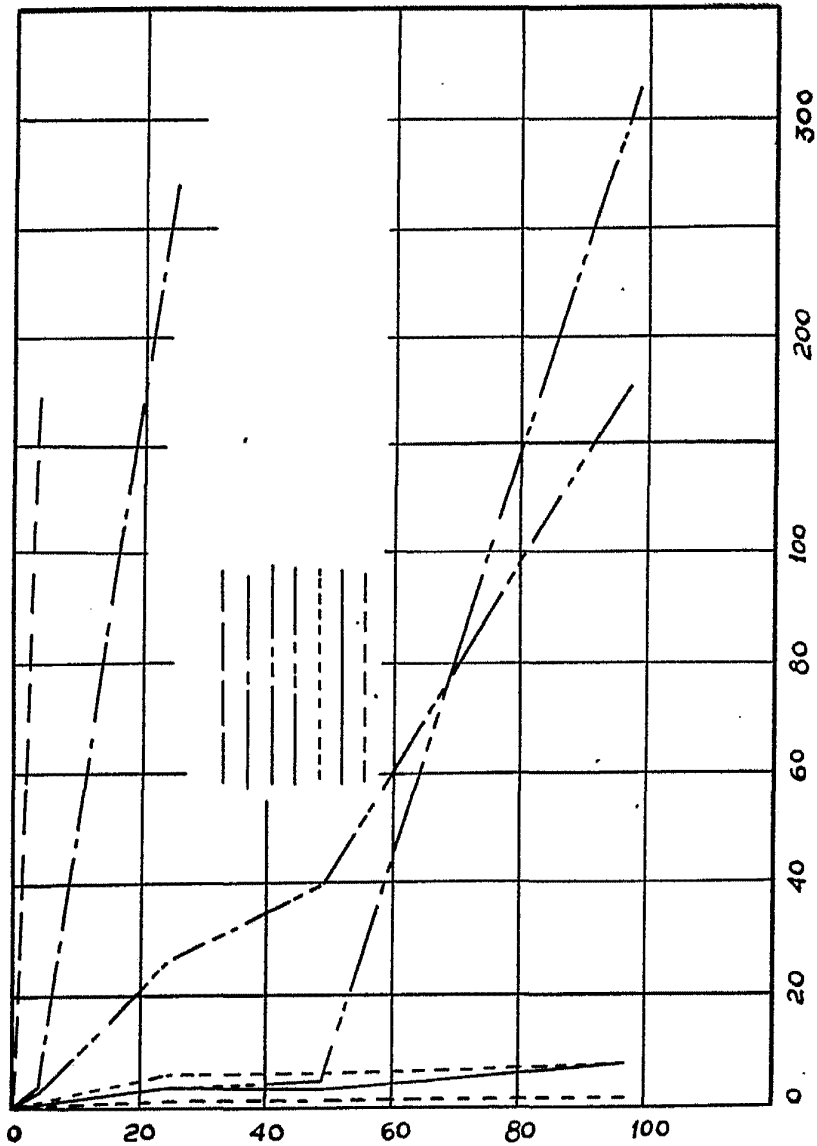


FIG. 1

15 ENE 1966

**POOR
QUALITY**

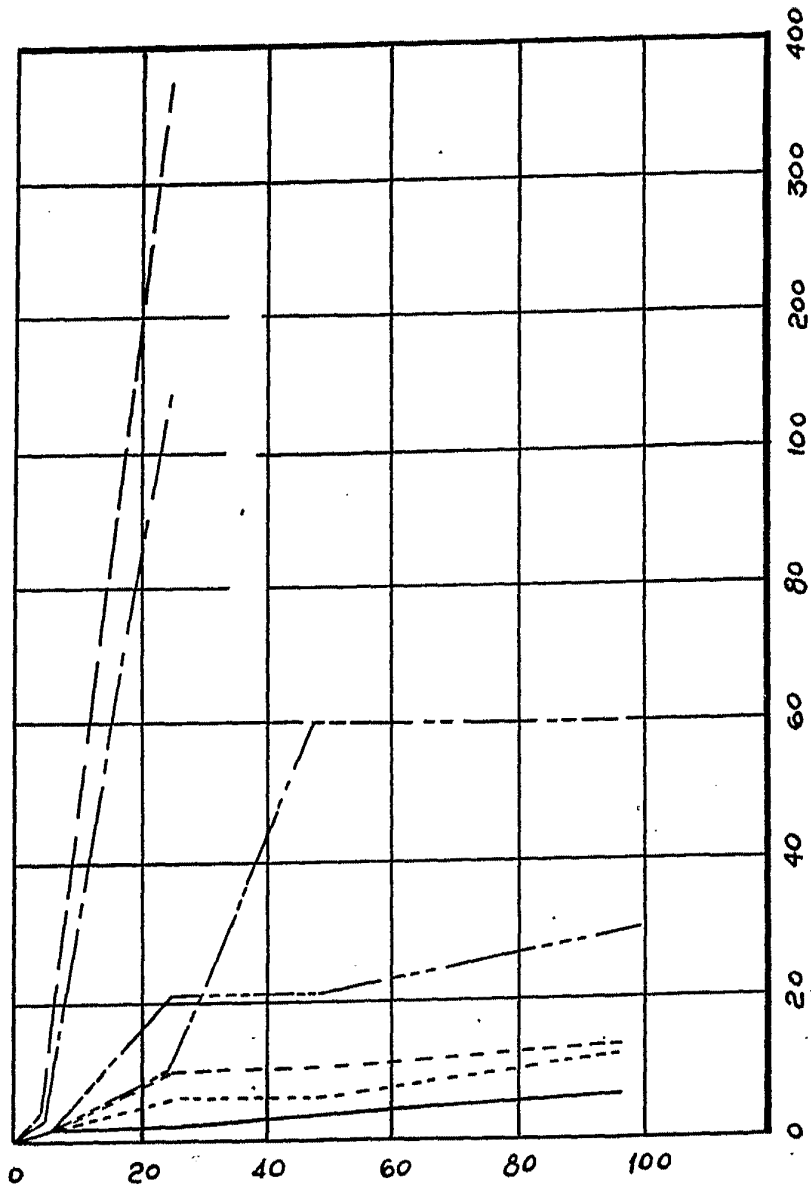


FIG. 2

15 JUNE 1958