

356716



Spanien 5 - 2663⁺

A 01 N 07/00

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS ESTERES BIS-
(FENOXIFENILICOS), a favor de la firma suiza J.R. GEIGY, A.G.,
residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

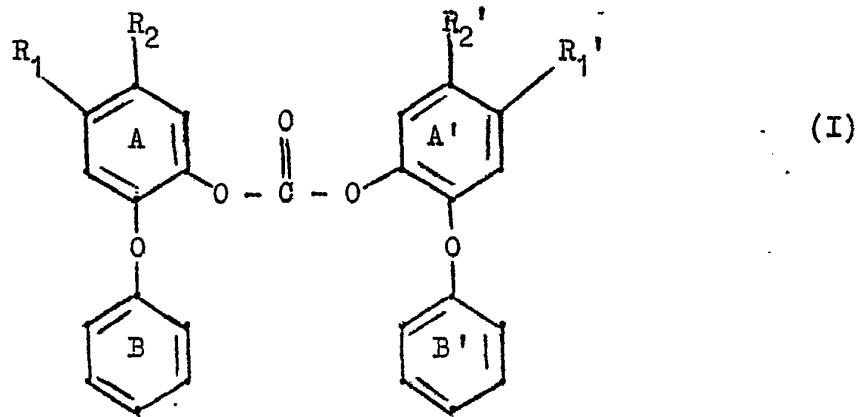
La presente invención se refiere a nuevos ésteres bis-
(fenoxifenílicos) de ácido carbónico, procedimiento para su pre-
paración, la utilización de estos ésteres como materias activas
para esterilizar género a lavar y en agentes antibactericos y
5. elaboraciones para combatir bacterias así como el material tra-
tado con estos ésteres de ácido carbónico.

Se conocen por la patente alemana nº 1.216882 éteres 2-
-hidroxidifenílicos halogenados y por la patente belga número
659.636 ésteres de éteres 2-hidroxidifenílicos halogenados con
10. propiedades antibactericas. Estas clases de compuestos solo



son utilizables en forma insuficiente para esterilizar y proteger género a lavar, ya que pierden su actividad total en baños de lavado conteniendo cloro.

Ahora se ha hallado, que los nuevos ésteres bis-(fenoxifenílicos) de ácido carbónico de la fórmula general I



15. en la que

R_1 , R_1' , R_2 y R_2' significan cada una, independientemente entre sí, hidrógeno o un átomo de halógeno hasta el número atómico 35 y

cada uno de los dos anillos de benceno

20. B y B' pueden ser independientemente uno del otro, insubstituidos o substituidos de una a tres veces mediante halógeno hasta el número atómico 35 o mediante grupos alquílicos inferiores, o substituidos una o dos veces mediante el grupo trifluormetílico,

25. mantienen en prácticamente toda su extensión su propia activi-



dad bactericida al utilizarlos en baños de lavado conteniendo cloro y por ello son en especial apropiados para esterilizar y proteger género a lavar.

5. En la fórmula general I es de comprender bajo halógeno hasta el número atómico 35 en especial cloro y bromo. Los radicales alquílicos muestran uno o dos átomos de carbono, es decir son radicales metílicos o etílicos.

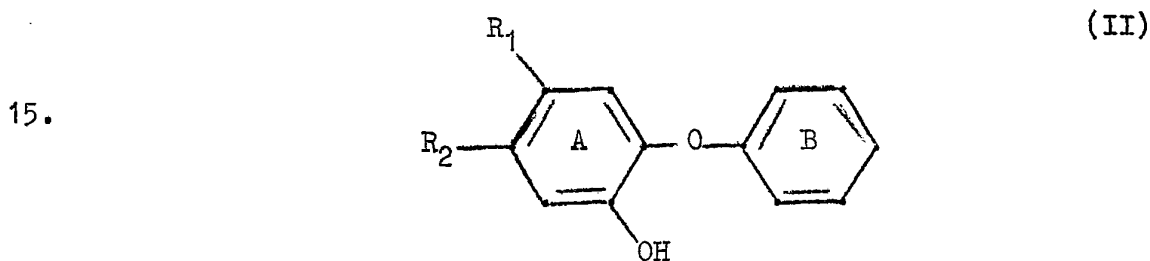
10. Los nuevos ésteres de ácido carbónico de la fórmula general I muestran buenas propiedades bactericidas y bacterioes-táticas frente a las bacterias grampositivo y gramnegativo, como *Staphylococcus spez.*, *Staphylococcus aureus* Smith, *Staphylococcus lactis*, ferner *Bacillus mesentericus*, *Bacillus pumilus*, *Bacillus subtilis*, Coliformen, *Corynebacterium diphtherias*, *Chlostridium botulium*, *Chlostridium butyricum*, *Clostridium wel-*
15. *chil*, *Clostridium tetani*, *Klebsiella pneumoniae*, *Alcaligenes faecalis*, *Sarcina spec.*, *Salmonella pullerum*, *Solamonella typhi*, *Salmonella paratyphi A y B*, *Salmonella typhi murium*, *Salmonella enteritidis*, *Shigella dysenteriae*, *Shigella flexneri*, *Brucella abortus*, *Proteus mirabilis*, *Achromobacter spec.*, *Serratia mar-*
20. *cescens*, *Pasteurella pseudotuberculosis*. Además poseen una es-casa toxicidad para los animales de sangre caliente y no ejercen acción irritante sobre la piel y las mucosas. A causa de estas buenas propiedades se pueden utilizar los nuevos ésteres en las diferentes zonas de aplicación, como para proteger mate-



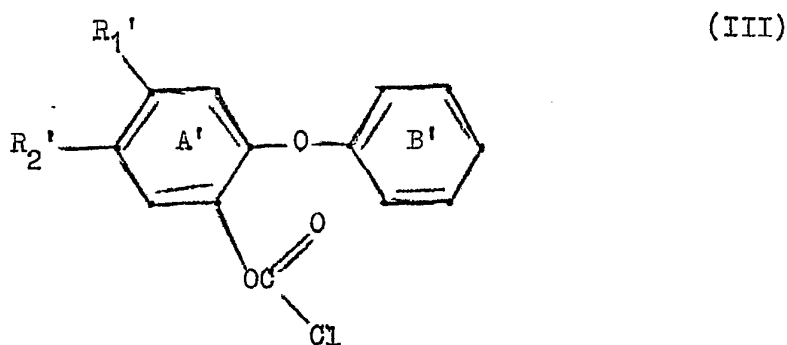
riales orgánicos y artículos de consumo, en especial como aditivos bactericidas para agentes de purificación de todas clases, como jabones y detergentes.

Los nuevos ésteres pueden además utilizarse asimismo como materias activas en preparaciones farmacéuticas utilizables interna y externamente, como pomadas, polvos, agentes de desinfección de todas clases, agentes para el aseo personal, etc.

Los ésteres bis-(fenoxifenílicos) de ácido carbónico de la fórmula general I se obtienen según la invención al hacer reaccionar de preferencia en presencia de un agente ligador de ácido un equivalente de un éter hidroxidifenílico de la fórmula general II



con un equivalente de un éster (fenoxifenílico) del ácido clorocarbónico de la fórmula general III





en cuyas fórmulas

R_1 , R_1' , R_2 y R_2' tienen las significaciones indicadas bajo la fórmula I y para los anillos bencénicos B y B' valen las definiciones arriba indicadas.

5. El éster de ácido clorocarbónico de la fórmula III puede utilizarse en substancia o prepararse in situ a partir de un equivalente de éter hidroxidifenílico de la fórmula II y de fosgeno y utilizarse directamente sin aislado para la reacción.

10. Los éteres hidroxidifenílicos de la fórmula general II son materias de partida conocidas o pueden obtenerse según el procedimiento de la patente alemana nº 1.216.882. Los ésteres de ácido clorocarbónico de la fórmula general III pertenecen asimismo a una clase conocida de compuestos, que pueden prepararse en forma de por sí conocida mediante reacción de un éter hidroxidifenílico de la fórmula general II con fosgeno.

Para la preparación de los nuevos ésteres de ácido carbónico de la fórmula general I pueden entrar en consideración como éteres hidroxidifenílicos de la fórmula general II, por ejemplo los siguientes:

20. el éter 3',4'-dicloro-2-hidroxi-difenílico,
el éter 3',4',4'-tricloro-2-hidroxi-difenílico,
el éter 2',4'-dicloro-2-hidroxi-difenílico,
el éter 2',4'-dibromo-4-cloro-2-hidroxi-difenílico,
el éter 4-cloro-2-hidroxi-difenílico,



- el éter 4,4'-dicloro-2-hidroxi-difenílico,
- el éter 4-cloro-4'-bromo-2-hidroxi-difenílico,
- el éter 4'-metil-4-cloro-2-hidroxi-difenílico,
- el éter 4,4'-dicloro-5-bromo-2-hidroxi-difenílico,
- 5. el éter 4,2',4'-tricloro-5-bromo-2-hidroxi-difenílico,
- el éter 4,2',4'+tricloro-2-hidroxi-difenílico,
- el éter 4-bromo-4'-cloro-2-hidroxi-difenílico,
- el éter 2',4',5',4-tetracloro-2-hidroxi-difenílico,
- el éter 4,2',4'-tribromo-2-hidroxi-difenílico,
- 10. el éter 4-bromo-2',4'-dicloro-2-hidroxi-difenílico,
- el éter 4,4'-dibromo-2-hidroxi-difenílico,
- el éter 4'-cloro-2-hidroxi-difenílico y
- el éter 4,4'-dicloro-3'-trifluormetil-2-hidroxi-difenílico.

15. Son ventajosos los éteres 2-hidroxi-difenílicos, que están substituídos por a lo menos 1 y a lo sumo 3 átomos de halógeno o mediante 1 o 2 átomos de halógeno y/o un radical alquílico o trifluormetílico.

20. Para el procedimiento según la invención pueden entrar en consideración en calidad de agentes ligadores de bases, bases orgánicas, como aminas terciarias, por ejemplo piridina, trietilamina y bases orgánicas como los hidróxidos y carbonatos de metales alcalinos y alcalinotérreos. Como disolventes o diluentes pueden entrar en consideración para el procedimiento citado, hidrocarburos, hidrocarburos halogenados, amidas, éteres y compuestos etéreos.

25.



- En los ejemplos siguientes se describe la preparación de algunos ésteres bis-(fenoxifenílicos) de ácido carbónico de la fórmula general I. Las temperaturas se indican en grados Celsius y las partes son partes en peso y se conducen con respecto a las partes en volumen como el gramo al mililitro.
- 5.

EJEMPLO 1

- 144,7 partes de éter 4,2',4'-tricloro-2-hidroxidifenílico y 39,5 partes de piridina se disuelven en 600 partes en volumen de cloruro metilénico. En la solución clara se hacen pasar 25 partes de fosgeno a 10-20°. Durante la adición de fosgeno precipitan cristales blancos. El fosgeno en exceso se elimina luego al hacer pasar gas nitrógeno por la mezcla. Los cristales se separan y se lavan con cloruro metilénico. El filtrado se sacude luego varias veces con 150 partes en volumen de agua y se seca sobre sulfato sódico. Tras la destilación del cloruro metilénico se obtiene éster 0,0'-bis-[2-(2',4'-diclorofenoxi)-5-clorofenílico] de ácido carbónico como aceite altamente viscoso, que al reposar cristaliza. En éter isopropílico recristaliza el diéster de punto de fusión: 128-130°.
- 10.
- 15.

20. EJEMPLO 2

- a) En una solución de 435 partes de éter 4,2',4'-tricloro-2-hidroxidifenílico en 900 partes en volumen de tolueno absoluto se hace pasar a 5-10°, 210 partes de fosgeno. A continuación se adiciona a gotas a 0-5° una solución de 166 partes de



trietilamina en 300 partes en volumen de tolueno absoluto, la mezcla reaccional se agita durante 4 horas a temperatura ambiente y luego el fosgeno en exceso se expulsa a temperatura ambiente con nitrógeno seco. El clorhidrato de amina precipitado se
5. filtra y el filtrado se libera en vacío del disolvente. El residuo se purifica mediante destilación al alto vacío y así se obtiene el éster del ácido 2-(2',4'-diclorofenoxi)-5-clorofenil-clorocarbónico de punto de ebullición 160-162°/0,05 Torr.

b) Una solución de 148 partes del éster del ácido 2-(2',4'-
10. -diclorofenoxi)-5-clorofenil-clorocarbónico en 500 partes en volumen de cloruro metilénico se adiciona a 0-5° en forma de gotas a una solución de 119 partes de éter 4,2',4'-tricloro-2-hidroxi-difenílico y 32,4 partes de piridina en 500 partes en volumen de cloruro metilénico. Luego se agita durante 2 horas a
15. temperatura ambiente, se filtra del precipitado, lo filtrado se lava con agua y se seca con sulfato magnésico. Tras la destilación del disolvente se obtiene el éster 0,0'-bis[2-(2'-4'-diclorofenoxi)-5-clorofenílico] de ácido carbónico como aceite viscoso, que cristaliza en reposo. Punto de fusión tras la recrista-
20. lización en éter isopropílico, punto de fusión 128-130°.

EJEMPLO 3

Una solución de 176 partes de éster del ácido 2-(2',4'-
-diclorofenoxi)-5-clorofenil-clorocarbónico (preparado según el
Ejemplo 2 a) en 500 partes en volumen de cloruro metilénico se
25. adiciona a gotas a 0-5° a una solución de 127 partes de éter



4,4'-dicloro-2-hidroxi-difenílico y 43 partes de piridina en 500 partes en volumen de cloruro metilénico. Luego se agita durante 2 horas a temperatura ambiente, se filtra el precipitado, lo filtrado se lava con agua y se seca con sulfato magnésico. Tras la destilación del disolvente se obtiene el éster del ácido 0-[2-(2',4'-diclorofenoxy)-5-clorofenil]-0'-[2-(4'-clorofenoxy)-5-clorofenil]-carbónico como aceite viscoso. El aceite se purifica al alto vacío mediante destilación, punto de ebullición 260-265°/0,05 Torr.

10. De la forma descrita en los Ejemplos 1 a 3 se obtienen los ésteres de ácido carbónico de la fórmula I siguientes:

Compuesto	Punto de fusión o bien punto de ebullición
Ester 0,0'-bis-[2-(4'-clorofenoxy)-5-clorofenílico] de ácido carbónico	84 - 86°
Ester 0,0'-bis-[2-(2',4',6'-triclorofenoxy)-5-clorofenílico] de ácido carbónico	143 - 145°
Ester 0,0'-bis-[2-(4'-bromofenoxy)-5-clorofenílico] de ácido carbónico	68 - 70°
Ester 0,0'-bis-[2-(2',4'-diclorofenoxy)-5-bromofenílico] de ácido carbónico	116 - 118°
Ester 0,0'-bis-[2-(4'-clorofenoxy)-5-bromofenílico] de ácido carbónico	77 - 78°
Ester 0,0'-bis-[2-(2',4'-diclorofenoxy)-4-bromo-5-clorofenílico] de ácido carbónico	171 - 172°
Ester 0,0'-bis-[2-(4'-clorofenoxy)-4-bromo-5-clorofenílico] de ácido carbónico	152 - 154



Compuesto	Punto de fusión o bien punto de ebullición.
Ester O,O'-bis-[2-(4'-bromofenoxy)-5-bromofenílico] de ácido carbónico	103 - 105°
Ester O,O'-bis-[2-(2',4'-dibromofenoxy)-5-clorofenílico] de ácido carbónico	160 - 162°
Ester O,O'-bis-[2-(4'-metilfenoxi)-5-clorofenílico] de ácido carbónico	104 - 105°
Ester O,O'-bis-[2-(3'-trifluormetil-4'-clorofenoxy)-5-clorofenílico] de ácido carbónico	98 - 100°
Ester O-[2-(2',4'-diclorofenoxy)-5-clorofenil]-O'-(2-fenoxy-fenílico) de ácido carbónico	230 - 240°/ 0,01 Torr
Ester O-[2-(2',4'-diclorofenoxy)-5-clorofenil]-O'-[2-(4'-clorofenoxy)-5-bromofenílico] de ácido carbónico	255 - 265°/ 0,01 Torr
Ester O-[2-(2',4'-diclorofenoxy)-5-clorofenil]-O'-[2-(3'-trifluormetil-4'-clorofenoxy)-5-clorofenílico] de ácido carbónico	257 - 260°/ 0,01 Torr

Los ésteres de ácido carbónico de la fórmula general I muestran una acción sobresaliente inhibidora de desarrollo en diferentes disposiciones de ensayo, como el ensayo de incorporación descrito por X. Bühlmann, W.A. Vischer y H. Bruhin [Zbl. Bakt. Sección I, Originale, 180, 327 - 334 (1960)] (comprobación del desarrollo de bacterias o bien mohos sobre alimentos, a los cuales se incorporan diferentes concentraciones de la materia activa) y el ensayo de difusión descrito por H. Bruhin y X. Bühl-



mann [Path. Micro-biol. 26, 108-123 (1963)] (medición de la amplitud de zonas inhibidas) frente a las bacterias grampositivo y gramnegativo, como por Ejemplo Staphylococcus aureus, Escherichia coli, Klebsiella pneumonias, Salmonella typhi.

5. Actividad bacteriostática in vitro (Ensayo de difusión)

La substancia de ensayo se disuelve en un disolvente apropiado en una concentración de 5000 gamma/ccm.

10. Tiras de papel de filtro estériles (5 x 65 mm, fijación de líquido por tira de papel de filtro asciende aproximadamente a 0,1 ccm) se inmergen en la solución de substancia de ensayo y luego se cuelgan hasta sequedad. A continuación las tiras se depositan cada una sobre una placa (cubetas Petri de 85 mm de diámetro interno, llenadas con 20 ccm de medio nutriente) y se dejan en la incubadora durante 16 horas con el medio no vacunado para dejar difundir las substancias de ensayo.
15. Primero se inocula el medio en forma de tira con el germen de ensayo y a continuación se incuba durante 24 horas a 37^oC.

Como resultado se indica el grosor de las zonas inhibidas incluyendo la amplitud de la tira de papel de filtro.



Materia activa	Bacterias			
	Esch.coli NCTC 86	Klebs.pneu. NCTC 7242	Salm.typhi NCTC 8384	Staph.aureus NCTC 7447
Ester 0,0'-bis-[2-4'-clorofenoxi)-5-clorofenílico] de ácido carbónico	45	47	45	55
Ester 0,0'-bis-[2-(2',4'-diclorofenoxi)-5-clorofenílico] de ácido carbónico	45	47	46	55

Actividad bacteriostática in vitro (Ensayo de incorporación)

La materia activa a ensayar se disuelve en un disolvente apropiado y luego se deslíe lo más posible en el mismo disolvente. Las concentraciones de las soluciones de materia activa se eligen de forma que tras edición del alimento se alcanza la concentración final deseada. En agua como disolvente debe alcanzar la proporción de solución : substrato nutriente aproximadamente 1 : 10, en un disolvente orgánico en general 1 : 100. Para excluir una acción bacteriostática del disolvente utilizado se realiza un control del disolvente.

La solución de materia activa se adiciona al agar nutriente todavía líquido y se vierte para 20 ccm en cubetas Petri. Tras el solidificado, las materias nutrientes se inoculan con suspensiones de bacterias apropiadas. La materia nutriente inoculada se incuba luego durante 24 horas a 34°C. Para la va-



loración se determina la concentración más baja en la que se inhibe totalmente el desarrollo de bacterias.

Las cantidades relacionadas en la siguiente Tabla determinan las concentraciones de inhibición mínimas en ppm (partes de materia activa por 10^6 partes de diluyente), lo que corresponde a la dosis de 1 gamma por ccm.

Materia activa	Bacterias			
	Esch.coli NCTC 86	Klebs.pneu. NCTC 7242	Salm.typhi NCTC 8384	Staph.aureus NCTC 7447
Ester O,O'-bis-[2-4'-clorofenoxi)-5-clorofenílico] de ácido carbónico	<1	<1	<1	<1
Ester O,O'-bis-[2-(2-(2',4'-diclorofenoxi)-5-clorofenílico] de ácido carbónico	<1	<1	<1	<1

La acción bacteriostática de algunos compuestos según la invención se determinó en las estirpes de bacterias siguientes: Staphylococcus aureus SG 511, Escherichia coli 8196, Bacillus pumilus J.R.G. 132, Sarcina ureae J.R.G. 822.

Como métodos de ensayo se utiliza el "método de incorporación de agar" según Leonard y Blackford: placas de agar nutritivo con 100, 30, 10 y 3 ppm de substancia activa se inoculan con soluciones de las cepas arriba citadas y se incuban a 37°C 2 x 24 horas. En la tabla siguiente se relaciona las concentra-



ciones de límite que requieren el desarrollo de las cepas unitarias:

Compuesto	Staph.aureus Sg 511	Bac.pumilus J.R.G. 132	Sar.ureae J.R.G.822	Esch.coli 8196
Estér 0,0'-bis[2--(4'-clorofenoxi)-4-bromo-5-clorofenílico] de ácido carbónico	30	30	30	30
Estér 0,0'-bis-[2--(2'-4'-diclorofenoxi)-4-bromo-5-clorofenílico] de ácido carbónico	3	3	3	

Para la determinación de la actividad bacteriostática en baños de lavado conteniendo cloro se realizaron los ensayos siguientes:

5. Un baño de lavado, que contiene 2,5 gramos/litro de jabón (A) y un baño de lavado que contiene 2,5 gramos por litro de jabón y 2 com/litro de una solución de hipoclorito sódico acuosa conteniendo 15% de cloro activo (B) se adiciona a la materia activa previamente disuelta en proporción 1 : 100 en dimetilformamida en las concentraciones indicadas. En este baño se introduce un tejido de algodón (proporción de baño 1:20) y se calienta a 90° C. El género textil se trata durante 20 minutos a esta temperatura, a continuación se enjuaga dos veces durante 3 minutos a 40° C con permutita-agua (proporción de
- 10.
- 15.



baño 1:20), se filtra a la trompa y se seca. De este género textil lavado y tratado se aplican discos (diámetro 20 mm) sobre placas de agar. Estas placas de agar se preinoculan con cultivos de 24 horas de *Staphylococcus aureus* SG 511 o con *Escherichia coli* 96. Las placas de agar nutridas se incuban durante 24 horas a 37° C.

Los valores indicados en la siguiente Tabla dan la extensión de las zonas inhibidas en milímetros, originadas en la pieza a comprobar; el signo - siguiente no significa formación de colonia y el signo + significa formación de colonia bajo la pieza a comprobar.

Compuestos	Concentración en ppm	Staph. aureus		E. coli	
		A	B	A	B
Ester 0,0'-bis-[2-(4'-clorofenoxi)-5-bromofenílico] del ácido carbónico	50	8-	6-	7-	6-
	100	9-	6-	8-	6-
	200	12-	7-	9-	7-
Ester 0,0'-bis-[2-(4'-clorofenoxi)-4-bromo-clorofenílico] del ácido carbónico	100	5-	1-	2-	0-
	200	6-	2-	2-	1-
Ester 0,0'-bis-[2-(2',4'-diclorofenoxi)-5-bromofenílico] del ácido carbónico	100	5-	3-	2-	0-
	200	3-	3-	2-	2-
Ester 0,0'-bis-[2-(2',4'-diclorofenoxi)-5-clorofenílico] del ácido carbónico	50	5-	4-	3-	1-
	100	6-	5-	4-	3-
	200	6-	6-	3-	3-
Ester 0,0'-bis-[2-(4'-clorofenoxi)-5-clorofenílico] del ácido carbónico	50	8-	6-	7-	5-
	100	10-	7-	7-	6-
	200	10-	8-	8-	9-



Compuestos	Concentra- ción en ppm	Staph.aureus		E. coli	
		A	B	A	B
Ester O,O'-bis-[2-(4'-bromo- fenoxi)-5-clorofenílico] del ácido carbónico	50	6-	5-	7-	4-
	100	8-	6-	8-	6-
	200	10-	6-	9-	7-
Ester O,O'-bis-[2-(4'-bromo- fenoxi)-5-bromofenílico] del ácido carbónico	50	9-	6-	6-	4-
	100	9-	8-	6-	5-
	200	10-	8-	7-	6-
Ester di-[2-(4'-clorofenoxi)- 5-clorofenílico] del ácido oxálico +	50	11-	0+	10-	0+
	100	11-	0+	12-	0+
	200	13-	0+	12-	0+
Ester di-[2-(2',4'-diclorofe- nox)-5-clorofenílico] del á- cido oxálico +	50	9-	0+	8-	0+
	100	10-	0+	9-	0+
	200	12-	0+	10-	0+
Ester 2-hidroxi-4,4'-dicloro- fenílico +	50	9-	0+	10-	0+
	100	13-	0+	13-	0+
	200	14-	0+	14-	0+
Ester 2-hidroxi-4,2',4'-triclo- rodifenílico +	50	10-	0+	7-	0+
	100	12-	0+	9-	0+
	200	13-	0+	9-	0+

+ Compuestos conocidos por la patente alemana 1.216.882 y por la pa-
tente belga 659.636.

Esta estabilidad de acción de los ésteres de ácido car-
bónico según la invención está presente no solo en las lejías
de lavado conteniendo hipocloritos, sino también en general en
todos los baños de lavado y ensayo, que contienen cloro activo.

5. Los baños de lavado o de enjuague pueden contener como



- substancia activa para el lavado, por ejemplo compuestos anión-
-activos como ácidos sulfónicos aromáticos substituídos median-
te grupos lipófilos, o bien sus sales acuosolubles, tal como la
sal sódica o el ácido dodecibencensulfónico, o sales acuosolu-
bles de alcoholes de alto peso molecular de monoésteres de áci-
do sulfúrico o sus éteres poliglicólicos, por ejemplo sales so-
lubles de sulfato de alcohol dodecílico, o de sulfato de éter
poliglicólico de alcohol dodecílico o sales alcalinas de ácidos
grasos superiores (jabones), además sustancias activas para el
lavado no iónicas, como alcoholes grasos superiores de éteres
de poliglicol, además fenoles alquilados de peso molecular su-
perior de éteres de poliglicol, así como también las llamadas
sustancias activas para el lavado "anfóteras", por ejemplo pro-
ductos de reacción de las sales alcalinas de ácidos grasos ha-
logenados inferiores con poliaminas polialquilénicas que contie-
nen radicales lipófilos como con dietilentriamina laurílica.
Además los baños pueden contener asimismo todavía agentes auxi-
liares usuales, como perboratos, polifosfatos, carbonatos, sil-
licatos acuosolubles, aclaradores ópticos, sales de reacción
ácida de ablandadores, como fluoruro de amonio o fluoruro de
zinc silíceo o ácidos orgánicos desecados, como ácido oxálico,
además aprestantes, por ejemplo aquellos a base de resinas sin-
téticas o almidones.

- Con tales baños de lavado o de enjuague conteniendo ma-
teria activa pueden utilizarse sobre todo material fibroso or-
25.



gánico, especialmente aquel de origen natural, como algodones, por ejemplo conteniendo celulosa, o lanas o sedas, por ejemplo conteniendo polipéptidos, o material fibroso de origen sintético, como los a base de poliamida, poliacrilonitrilo o poliéster o mezclas de las fibras arriba citadas.

5.

Los ésteres de ácido carbónico utilizados según la invención prestan en concentraciones de aproximadamente 1-200 ppm, no solo a los baños sino también al género a lavar tratado con ellos, una esterilidad remanente y amplia frente a las formas se *Staphylococcus* y *Coli*, que permanece tras la exposición de la materia activa o bien del género con ellos tratado. Se distinguen de los compuestos previamente conocidos por su estabilidad a la luz sobre el género a lavar con ellos tratado, así como por su alta actividad y amplitud de acción contra los microorganismos grampositivos y gramnegativos.

10.

15.

Frente al olor de sudor que produce la flora bacterica, los nuevos ésteres de ácido carbónico son asimismo muy activos y por ello son apropiados como agentes desodorantes para lavar y para incorporar en agentes de limpieza como en jabones o champús o como aditivos para otros agentes cosméticos.

20.

Además los ésteres difenólicos de ácido carbónico pueden incorporarse directamente en el material a proteger, por ejemplo en material a base de resinas sintéticas, como poliamida y cloruro polivinílico, en baños para tratamiento de papel,



en espesantes de nutrición a base de almidón o derivados de celulosa, en barnices y colores para pinturas, que por ejemplo contienen caseína en celulosa, en masas de hilatura de viscosa, en papel, en mucosas o aceites animales, en colas permanentes

5. a base de alcohol polivinílico. Además pueden añadirse asimismo a elaboraciones de pigmentos inorgánicos u orgánicos para la industria de la pintura o plastificantes, etc.

Además los ésteres de ácido carbónico de la fórmula I pueden utilizarse en forma de sus soluciones orgánicas, por

10. ejemplo con los llamados "Sprays" o en disolventes para la limpieza en seco o para impregnar madera, para lo cual pueden entrar en consideración como disolventes orgánicos de preferencia disolventes no miscibles con agua, en especial fracciones de petróleo, pero también disolventes miscibles con agua, como alcoholes inferiores, por ejemplo metanol o etanol, o éter monometílico o monoetílico de etilenglicol. Junto con reticulantes o dispersantes, los ésteres de ácido carbónico de la fórmula I
15. pueden utilizarse en forma de sus dispersiones acuosas, por ejemplo para proteger materias, que pueden corromperse, como
20. el cuero, papel, etc.

Las soluciones o dispersiones de materia activa, que pueden utilizarse para proteger estos materiales, deben mostrar por lo menos un contenido de materia activa de 0,001 gramo/litro.



- En todas las formas de aplicación los nuevos ésteres de ácido carbónico de la fórmula I pueden ser aplicados como únicas materias activas o pueden combinarse con otras materias activas conocidas antimicrobianas, en especial antibactericas y/o antimicóticas. Por ejemplo pueden combinarse con alquilamidas y anilidas de ácido salicílico halogenadas y/o substituídas mediante halogenoalquilo, con difenilureas halogenadas y/o substituídas mediante halogenoalquilo, benzoxazolonas eventualmente halogenadas, con policlolorohidroxidifenilmetanos, con sulfuros halogenohidroxi-difenílicos, con éteres hidroxidifenílicos halogenados, con 2-imino-imidazolidinas bactericidas o con compuestos cuaternarios bactericidas, derivados de ácido ditiocarbámico, o con disulfuro de tetrametiluram. En algunas de las combinaciones citadas de los ésteres de ácido carbónico utilizables según la invención con otras materias activas antimicrobianas se muestra una ampliación considerable del espectro de acción y/o sinergismo.

EJEMPLO 4

- Una mezcla de detergente que consta de:
- | | | |
|-----|----|--|
| 20. | 40 | partes de jabón de sosa de ácido laurílico, miristílico y palmítico, |
| | 30 | partes de tripolifosfato de sodio, |
| | 5 | partes de pirofosfato tetrasódico, |
| | 4 | partes de silicato sódico, |
| 25. | 3 | partes de silicato magnésico, |



5. 0,5 partes de la sal tetrasódica del ácido etilendiamino-
tetraacético,
5 partes de carbonato sódico,
5,5 partes de sulfato sódico y
70 partes de agua,

se tratan a 85 - 90° con

10. 0,2 partes de 1-(3'-clorofenil)-3-(4"-clorofenil)-pirazob-
lona (aclarador óptico) y
1,0 partes de éster O,O'-bis[2-(2',4'-diclorofenoxi)-5-
clorofenílico] del ácido carbónico.

Los componentes se mezclan a fondo, la mezcla resultante se seca en una torre de pulverización y así se obtiene un polvo detergente bactericida.

EJEMPLO 5

15. 200 partes de un polvo de jabón que consta:
- 88 % de mezcla de las sales sódicas de ácidos grasos esteárico y de aceite de coco (proporción en peso 70 : 30),
- 2 % de aceite mandélico,
20. 1 % de perfume,
- 0,2 % de dióxido de titanio,
- 0,5 % de glicerina,
- 0,05 % de sal tetrasódica del ácido etilendiaminotetraacético,



2,0 % de éster 0,0'-bis-[2-(4'-bromofenoxi)-5-bromofenílico] del ácido carbónico y

6,2 % de agua

5. se elaboran conjuntamente a 30° con 400 partes de agua para formar una masa homogénea. Se obtiene un jabón blanco bactericida, que se puede conformar en piezas o se puede moler a modo de polvo.

EJEMPLO 6

992 partes de un detergente sintético que consta de:

- | | | |
|-----|-----|---|
| 10. | 152 | partes de sal sódica del ácido dodecilbencensulfónico, |
| | 38 | partes de sal sódica del éster del ácido sulfónico del alcohol laurílico, |
| | 256 | partes de polifosfato trisódico, |
| | 76 | partes de pirofosfato tetrasódico, |
| 15. | 40 | partes de silicato sódico, |
| | 19 | partes de silicato magnésico, |
| | 50 | partes de carbonato sódico, |
| | 14 | partes de celulosa carboximetilica, |
| | 3 | partes de sal tetrasódica del ácido etilendiaminotetra- |
| 20. | | acético y |

344 partes de sulfato sódico

se mezclan con 1000 partes de agua para formar una masa homogénea.



A esta mezcla se adicionan

- 1 parte del ácido 4,4'-bis[4'',6''-difenilamino-1'',3'',5''-
-triazil-(2'')-amino]-estilben-2,2'-disulfónico (acla-
rador óptico) y
- 5. 10 partes de éster O,O'-bis-[2-(4'-clorofenozi)-5-cloro-
fenílico] de ácido carbónico

y se mezcla. La mezcla se seca en la torre de pulverización y así se obtiene un polvo detergente bactericida.

= . =

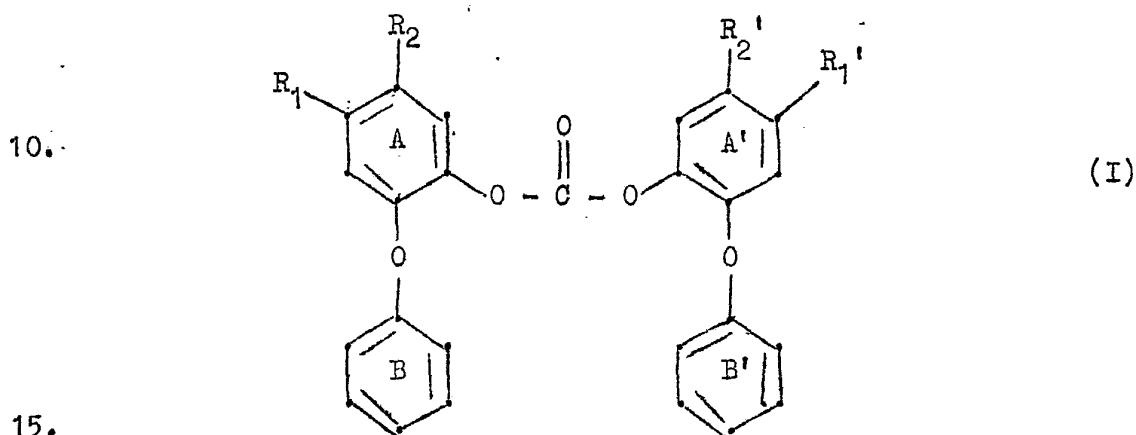
mt.



N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la demanda de patente suiza nº 10854/67 del 1 de agosto de 1967.

5. 1.- Procedimiento para la preparación de nuevos ésteres bis-(fenoxifenílicos) de ácido carbónico de la fórmula general I

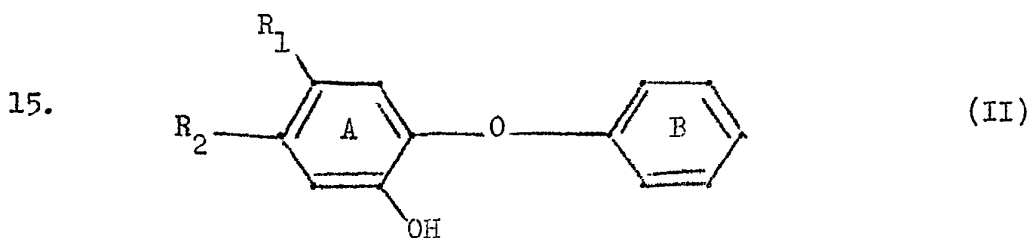


en la que

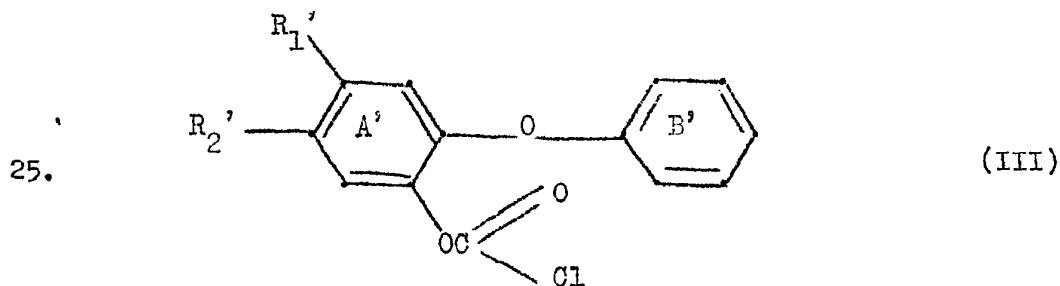
20. R_1 , R_1' , R_2 y R_2' significan, independientemente entre sí y cada una, hidrógeno o halógeno hasta el número atómico 35 y cada uno de los dos anillos bencénicos
- B y B' independientemente entre sí, pueden ser insustituídos o pueden estar substitui-



5. dos de una a tres veces mediante halógeno hasta el número atómico 35 o mediante grupos alquílicos inferiores, o mediante radicales fenílicos sustituidos mediante sustituyentes de diferentes clases, tal como un radical fenílico sustituido simultáneamente mediante halógeno y alquilo o de una o dos veces mediante el grupo trifluormetilico, caracterizado porque
10. un equivalente de un éter hidroxidifenílico de la fórmula general II



20. se hace reaccionar de preferencia en presencia de un agente ligador de ácido con un equivalente de un éster (fenoxifenílico) de ácido clorocarbónico de la fórmula general III





en cuyas fórmulas

R_1 , R_1' , R_2 y R_2' tienen la significación indicada bajo la fórmula I y para los anillos bencénicos B y B' valen las determinaciones indicadas bajo la fórmula I.

5.

2.- Procedimiento para la preparación de nuevos ésteres bis-(fenoxifenílicos).

10.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 26 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a
p. a.

3^o JUL 1968
Firmado: JOSÉ RODRÍGUEZ