

356717

Case 5-2664⁺



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
DIFENILICOS", a favor de la firma suiza J.R. GEIGY, A.G.
residente en BASILEA (Suiza)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

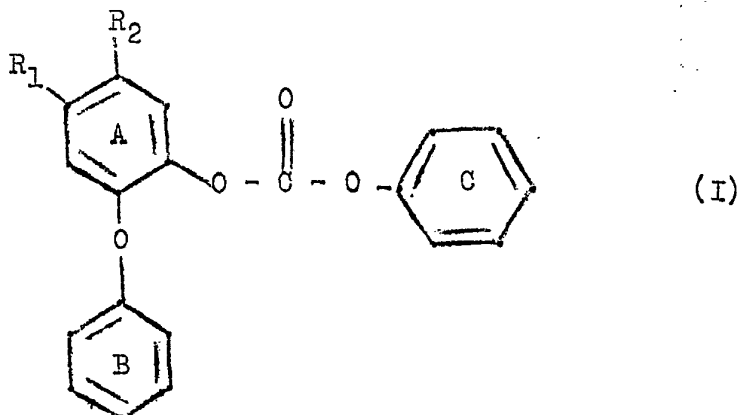
La presente invención se refiere a nuevos ésteres
difenílicos asimétricos de ácido carbónico, procedimien-
to para su preparación, la utilización de estos nuevos
ésteres como materia activa para esterilizar género a
5. lavar y en agentes antibactericos y preparaciones para
combatir bacterias así como el género a lavar tratado
con estos ésteres de ácido carbónico.

Se conocen por la patente alemana núm. 1.216.882
ésteres 2-hidroxi-difenílicos halogenados y por la patente
10. belga núm. 659.636 ésteres de éteres 2-hidroxi-difenílicos



- halogenados con propiedades antibacterias. Estas clases de compuestos son solamente utilizables en forma insuficiente para esterilizar y proteger género a lavar, ya que pierden su total actividad en baños de lavado conteniendo
5. cloro.

Los nuevos ésteres difenílicos asimétricos de ácido carbónico corresponden a la fórmula general I



10.

En esta fórmula

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

15. el anillo bencénico B está insustituido o está sustituido de 1 a 3 veces mediante halógeno hasta el número atómico 35 o alquilo inferior, o 1 o 2 veces mediante el grupo trifluormetílico, el anillo bencénico C está insustituido o está substi-



- tuido una o varias veces mediante halógeno hasta el número atómico 35, o de 1 a 3 veces mediante grupos alquílicos o alcoxi con 1 a 9 átomos de carbono, o 1 o 2 veces mediante el grupo trifluorometílico, o mediante el radical fenílico insubstituido o un radical fenílico halogenado.
- 5.

- En la fórmula general I se comprende bajo halógeno hasta el número atómico 35, en especial cloro y bromo; y como un radical fenílico halogenado del anillo bencénico C
10. es de tener en consideración en especial un radical fenílico substituido de 1 a 3 veces mediante cloro y/o bromo. Los substituyentes alquílicos inferiores del anillo bencénico B muestran 1 o 2 átomos de carbono, es decir son radicales metílicos o etílicos, mientras que para el anillo bencénico
15. C pueden entrar en consideración además radicales alquílicos con 1 a 9 átomos de carbono como radicales alcoxi de preferencia aquellos con 1 a 3 átomos de carbono, en especial el radical metoxi y etoxi.

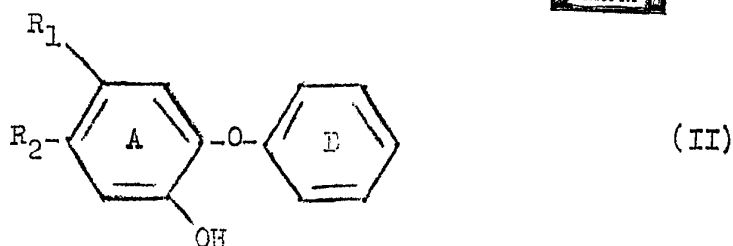
- Los nuevos diésteres de ácido carbónico de la
20. fórmula general I muestran buenas propiedades bactericidas y bacteriostáticas frente a las bacterias grampositivas y gramnegativas, como *Staphylococcus spez.*, *Staphylococcus aureus* Smith, *Staphylococcus lactis*, ferner *Bacillus mesentericus*, *Bacillus pumilus*, *Bacillus subtilis*, Coliformen,
25. *Corynebacterium diphtheriae*, *Clostridium botulium*, Clos-



- tridium butyricum, Clostridium welchii, Clostridium beta-
ni, Klebsiella pneumoniae, Alcaligenes faecalis, Sarcina
spez., Salmonella pullorum, Salmonella typhi, Salmonella
paratyphi A y B, Salmonella typhi murium, Salmonella enteri-
5. tidis, Shigella dysenteriae, Shigella flexneri, Brucella
abortus, Proteus mirabilis, Achromobacter spez., Serra-
tia marcescens, Pasteurella pseudotuberculosis. Además
poseen una escasa toxicidad para los animales de sangre ca-
liente y no ejercen irritación sobre la piel y las muco-
10. sas. A base de estas buenas propiedades los nuevos éste-
res se pueden utilizar en las zonas de aplicación dife-
rentes, como para proteger materiales orgánicos y artí-
culos de consumo, en especial como aditivos bactericidas
para agentes de purificación de todas clases como jabo-
15. nes y detergentes.

- Además los nuevos ésteres pueden utilizarse como
materias activas en preparaciones farmacéuticas utiliza-
bles interna y externamente, como pomadas, polvos, agen-
tes de desinfección de todas clases, agentes para el aseo
20. personal, etc.

Los diésteres de ácido carbónico según la inven-
ción se obtienen al hacer reaccionar en presencia de un
agente ligador de ácido, un éter hidroxí-difenílico de la
fórmula general II

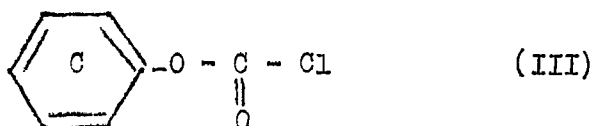


en la que

5. R_1 y R_2 tienen la significación indicada anteriormente y para el anillo bencénico B valen las significaciones indicadas bajo la fórmula I,

con un éster de ácido clorocarbónico de la fórmula general III

10.



en cuya fórmula el anillo bencénico C puede estar sustituido como se indica bajo la fórmula I.

15. Los éteres hidroxidifenílicos de la fórmula general II son materias de partida conocidas o pueden obtenerse según el procedimiento de la patente alemana número 1.216.382. Los derivados de ácido clorocarbónico de la fórmula general III pertenecen asimismo a una clase conocida de compuestos, que pueden prepararse en forma conocida mediante reacción de un fenol con fosgeno.
- 20.



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

5. 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,
10. 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,
el éter 4,2',4'-tricloro-5-bromo-2-hidroxi-difenílico,
15. 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,
el éter 4-bromo-2',4'-dicloro-2-hidroxi-difenílico,
20. 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.

Son ventajosos los éteres 2-hidroxi-difenílicos de la fórmula II, que están substituidos mediante por lo
25. menos 1 y a lo sumo 3 átomos de halógeno o mediante de 1



a 2 átomos de halógeno y/o radicales alquílicos inferiores y/o trifluorometílicos.

5. Para el procedimiento según la invención pueden entrar en consideración como agentes ligadores de ácidos, bases orgánicas como bases terciarias, por ejemplo piridina, trietilamina y bases inorgánicas 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.
- 10.

15. En los ejemplos siguientes se describe la preparación de algunos nuevos ésteres difenílicos de ácido carbónico de la fórmula general I. Las temperaturas se indican en grados Celsius y las partes son partes en peso y se comportan a las partes en volumen como el gramo al mililitro.

EJEMPLO 1

20. 11,9 partes de éter 2',4',4-tricloro-2-hidroxidifenílico y 3,24 partes de piridina se disuelven en 27 partes en volumen de cloruro metilénico. Esta solución se trata en forma de gotas a una temperatura entre 0 y 5° con 10,75 partes de éster (4-n-nonilfenílico) de ácido clorocarbónico, disuelto en 10 partes en volumen de clo-



- ruro metilénico. Luego, la mezcla reaccional se agita durante 2 horas a temperatura ambiente. El precipitado separado se filtra y se lava con cloruro metilénico. El filtrado de cloruro metilénico se lava varias veces con agua y se seca. Tras la destilación del cloruro metilénico se destila el éster O-[2-(2"-4"-diclorofenoxi)-5-clorofenil]-O-(4'-n-nonilfenílico) de ácido carbónico: punto de ebullición: 200-210°/0,005 Torr.
- 5.

- En la forma descrita en el Ejemplo se obtiene bajo utilización de dosis equivalentes de los éteres 2-hidroxidifenílicos de la fórmula II correspondiente y ésteres fenílicos de ácido clorocarbónico de la fórmula general III, los nuevos diésteres de ácido carbónico de la fórmula general I relacionados en la siguiente Tabla:
- 10.



Compuestos	Punto de ebullición (Kp) Punto de fusión (Fp)
éster O-[2-(4"-clorofenoxi)-5-diclorofenil]-O-(4'-n-octilfenílico) del ácido carbónico	Kp: 190-205°/ 0,001 Torr
éster O-[2-(4"-clorofenoxi)-5-clorofenil]-O-(4'-n-nonilfenílico) del ácido carbónico	Kp: 195-210°/ 0,001 Torr
éster O-[2-(2",4"-diclorofenoxi)-5-clorofenil]-O-(4'-n-octilfenílico) del ácido carbónico	Kp: 200-220°/ 0,001 Torr
5. éster O-[2-(2",4"-diclorofenoxi)-5-clorofenil]-O-(4'-terciocetilfenílico) del ácido carbónico	Kp: 205-215°/ 0,02 Torr
éster O-[2-(4"-clorofenoxi)-5-clorofenil]-O-(4'-terciocetilfenílico) del ácido carbónico	Kp: 185-195°/ 0,001 Torr
éster O-[2-(2",4"-diclorofenoxi)-5-clorofenil]-O-(2',4'-di-tercibutil-5'-metilfenílico) del ácido carbónico	Fp: 112-113°
éster O-[2-(2",4"-diclorofenoxi)-5-clorofenil]-O-(4'-metoxifenílico) del ácido carbónico	Kp: 180-200°/ 0,001 Torr
éster O-[2-(4"-metilfenoxi)-5-bromofenil]-O-(2'-cloro-4'-fenil-fenílico) del ácido carbónico	Kp: 200-220°/ 0,001 Torr
10. éster O-[2-(2",4"-diclorofenoxi)-4-bromo-5-clorofenil]-O-(4'-metoxi-fenílico) del ácido carbónico	Kp: 180-200°/ 0,001 Torr
éster O-[2-(2",4"-diclorofenoxi)-4-bromo-5-clorofenil]-O-(2'-cloro-4'-fenil-fenílico) del ácido carbónico	Fp: 97-98°
éster O-[2-(2",4"-diclorofenoxi)-4-bromo-5-clorofenil]-O-(2',4'-di-tercibutil-5'-metilfenílico) del ácido carbónico	Fp: 137-138°
éster O-[2-(2",4"-diclorofenoxi)-4-bromo-5-clorofenil]-O-(2'-fenil-fenílico) del ácido carbónico,	Fp: 110-112°
éster O-[2-(2",4"-diclorofenoxi)-4-bromo-5-clorofenil]-O-(2'-fenil-4'-clorofenílico) del ácido carbónico	Kp: 200-220°/ 0,001 Torr



Compuestos	Punto de ebullición (Kp) Punto de fusión (Fp)
éster O-[2-(2",4"-dibromofenoxi)-5-clorofenil]-O-(4'-metoxifenílico) del ácido carbónico	Kp: 180-200 ^o / 0,001 Torr
éster O-[2-(2",4"-dibromofenoxi)-5-clorofenil]-O-(2'-fenil-fenílico) del ácido carbónico	Kp: 200-220 ^o / 0,001 Torr
éster O-[2-(2",4"-dibromofenoxi)-5-clorofenil]-O-(2',4'-di-tercibutil-5'-metil-fenílico) del ácido carbónico	Fp: 119-121 ^o
5. éster O-[2-(2",4"-dibromofenoxi)-5-clorofenil]-O-(2'-cloro-4-fenil-fenílico) del ácido carbónico	Kp: 200-220 ^o / 0,001 Torr
éster O-[2-(2",4"-diclorofenoxi-5-bromofenil]-O-(4'-metoxi-fenílico) del ácido carbónico	Kp: 160-180 ^o / 0,001 Torr
éster O-[2-(3",4"-diclorofenoxi-5-clorofenil]-O-(2',4'-di-tercibutil-5'-metil-fenílico) del ácido carbónico	Fp: 155-157 ^o
éster O-[2-(4"-bromofenoxi)-5-bromo-fenil]-O-(2'-fenil-fenílico) del ácido carbónico	Kp: 200-220 ^o / 0,001 Torr
éster O-[2-(3"-trifluorometil-4"-clorofenoxi)-5-clorofenil]-O-(2'-fenil-4'-clorofenílico) del ácido carbónico	Kp: 200-220 ^o / 0,001 Torr
éster O-[2-(2",4"-diclorofenoxi)-5-clorofenil]-O-[2'-(4"-clorofenil)-fenílico] del ácido carbónico	
10. éster O-[2-(2",4"-diclorofenoxi-5-clorofenil]-O-[2'-(4"-clorofenil)-4'-clorofenílico] del ácido carbónico	
éster O-[2-(2",4"-diclorofenoxi)-5-clorofenil]-O-(3'-metil-4'-clorofenílico) del ácido carbónico	
éster O-[2-(2",4"-diclorofenoxi)-5-clorofenil]-O-(2',4',5'-triclorofenílico) del ácido carbónico	
éster O-[2-(2",4"-diclorofenoxi)-5-clorofenil]-O-(pentaclorofenílico) del ácido carbónico.	



Los diésteres 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.

5. 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. Bühlmann, [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 pneumoniae, Salmonella typhi,

Actividad bacteriostática in vitro (Ensayo de difusión)

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

20. Tiras de papel de filtro estériles (5 x 85 mm, fijación del 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, llenados con 20 ccm de medio nutriente) y se dejan en la incubadora durante 16 horas con el medio no vacunado para dejar di-



fundir las substancias de ensayo. Primero se inocula el medio en forma de tira con el germen de ensayo y a continuación se incuba durante 24 horas a 37°C.

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

Materia activa	Bacteria			
	Esch.coli NCTC 86	Klebs.pneu NCTC 7242	Salm.typhi NCTC 8384	Staph.aureus NCTC 7447
éster O-[2-(4"-clorofenoxi)-5-clorofenil]-O-(4'-tercioctilfenílico) del ácido carbónico	53	47	44	54
éster O-[2-(2", 4"-diclorofenoxi)-5-clorofenil]-O-(4'-n-nonilfenílico) del ácido carbónico	43	34	34	50
10. éster O-[2-(4", 4"-diclorofenoxi)-5-clorofenil]-O-(4'-n-octilfenílico) del ácido carbónico	40	30	28	45
éster O-[2-(2", 4"-diclorofenoxi)-5-clorofenil]-O-(4'-tercioctilfenílico) del ácido carbónico	45	36	--	53



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 adición del alimento se alcanza la concentración final deseada. En agua como disolvente debe alcanzar la proporción de solución: substrato nutritivo 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.
- 5.
- 10.

- La solución de materia activa se adiciona al agar nutriente todavía líquido y se vierte para 20 com 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 37° C. Para la valoración se determina la concentración más baja en la que se inhibe totalmente el desarrollo de bacterias.
- 15.
- 20.

Las cantidades relacionadas en la siguiente Tabla determinan las concentraciones de inhibición mínimas en ppm (partes de materia activa por 10⁶ partes de diluyente), lo que corresponde a la dosis de 1 gamma por com.



Materia activa	Bacteria			
	Esch.coli NCTC 86	Klebs.pneu NCTC 7242	Salm.typhi NCTC 8384	Staph.aureus NCTC 7447
éster O-[2-(2", 4"-diclorofeno- xi)-5-clorofe- nil]-O-(4'-n-oc- tilfenílico) del ácido carbó- nico	10	10	1	0,1
éster O-[2-(2",4"- -diclorofenoxi)- 5-clorofenil]-O- (4'-tercioctil- fenílico) del ácido carbónico	10	10	10	0,1
5. éster O-[2-(4"- clorofenoxi)-5- -clorofenil]-O- (4'-tercioctil- fenílico) del ácido carbónico	1	10	10	1
éster O-[2-(2", 4"-diclorofeno- xi)-5-clorofenil] -O-(4'-n-nonilfe- nilico) del aci- do carbónico	10	10	10	0,1



Para determinar la actividad bacteriostática en baños de lavado conteniendo cloro se realizó el ensayo siguiente:

- 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 ccm/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 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 vejez de *Staphylococcus aureus* SG 511 o con *Escherichia coli* 96. Las placas de agar nutritivas 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 O-[2-(4"-clorofenoxi)-5-clorofenil]-O-(4'-n-octilfenilico) del ácido carbónico	100 200	10- 10-	10- 10-	10- 11-	8- 10-
Ester O-[2-(2",4"-diclorofenoxi)-5-clorofenil]-O-(4'-n-octilfenilico) del ácido carbónico	100 200	5- 7-	1- 4-	2- 2-	0- 1-
5. Ester O-[2-(4"-clorofenoxi)-5-clorofenil]-O-(4'-tercioctilfenilico) del ácido carbónico	100 200	8- 9-	4- 6-	9- 10-	5- 6-
Ester O-[2-(2",4"-diclorofenoxi)-5-clorofenil]-O-(4'-tercioctilfenilico) del ácido carbónico	100 200	8- 8-	6- 7-	5- 5-	4- 5-
Ester O-[2-(2",4"-diclorofenoxi)-5-clorofenil]-O-(4'-n-nonilfenilico) del ácido carbónico	100 200	7- 7-	4- 6-	5- 5-	2- 5-
10. Ester O-[2-(2",4"-diclorofenoxi)-5-clorofenil]-O-(4'-metoxifenilico) del ácido carbónico	100 200	12- 14-	9- 14-	6- 6-	3- 5-



Eter 2-hidroxi-4, 4'-diclorofenilico +	100 200	13- 14-	O+ O+	13- 14-	O+ O+
Eter 2-hidroxi-4, 2',4'-triclorofe- nílico +	100 200	12- 13-	O+ O+	9- 9-	O+ O+
Ester di-[2-(4'- clorofenoxi)-5- clorofenílico] del ácido oxálico +	100 200	11- 13-	O+ O+	12- 12-	O+ O+
5. Ester di-[2-(2',4'- -diclorofenoxi)-5- clorofenílico] del ácido oxálico +	100 200	10- 12-	O+ O+	9- 10-	O+ O+

+ Compuestos conocidos por la patente alemana número 1.216.882 y la patente belga número 659.636.



Esta estabilidad de acción de los diésteres de ácido carbónico según la invención no se presenta solamente en lejías de lavado conteniendo hipoclorito, sino también en general en todos los baños de lavado o enjuague, que contienen cloro activo.

5.

Los baños de lavado o de enjuague contienen como substancia activa para el lavado por ejemplo compuestos anionactivos, como ácidos sulfónicos aromáticos substituidos mediante grupos lipófilos, o bien sus sales acuosolubles, tal como la sal sódica o el ácido dodecibencensulfónico, o sales acuosolubles de alcoholes de alto peso molecular de monoésteres de ácido sulfúrico o sus éteres poliglicólicos, por ejemplo sales solubles de sulfato de alcohol dodecílico, o de sulfato de éter poliglicólico de alcohol dodecílico o sales alcalinas de ácidos grasos superiores (jabones), además substancias activas para el lavado no iónicas, como alcoholes grasos superiores de éteres de poliglicol, además fenoles alquilados de peso molecular superior de éteres de poliglicol, así como también las llamadas substancias activas para el lavado "anfóteras" por ejemplo productos de reacción de las sales alcalinas de ácidos grasos halogenados inferiores con poliaminas polialquilénicas que contienen radicales lipófilos, como con dietilentriamina laurílica. Además los baños pueden contener asimismo todavía agentes auxiliares usuales como perboratos, polifosfatos, carbonatos, silicatos acuo-

10.

15.

20.

25.



- solubles, aclaradores ópticos, sales de reacción ácida de ablandadores, como fluoruro de amonio o de zinc siliceo o ácidos orgánicos desecados, como ácido oxálico, además aprestantes, por ejemplo aquellos a base de resinas sintéticas o almidones.
- 5.

- Con tales baños de lavado de enjuague conteniendo materia activa pueden esterilizarse sobre todo material fibroso orgánico, especialmente los 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.
- 10.

- Los diésteres de ácido carbónico utilizables según la invención prestan en concentraciones de aproximadamente 1-200 ppm (partes de materia activa por 10^6 partes de diluyente) no solo a los baños sino también al género o lavar tratado con ellos, una esterilidad remanente y amplia frente a las formas de 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.
- 15.
- 20.
- 25.



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

Además, los diésteres de ácido carbónico pueden incorporarse directamente en el material a proteger, por ejemplo en material a base de resinas sintéticas, como poliamidas y cloruro polivinílico, en baños para tratamiento de papel, en espesantes de impresión 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 a base de alcohol polivinílico, en artículos cosméticos, como en jabones, por ejemplo en jabones para las manos y de tocador, en pomadas o polvos. Además pueden añadirse asimismo a elaboraciones de pigmentos inorgánicos u orgánicos para la industria de la pintura o plastificantes, etc.

Además los diésteres de ácido carbónico de la fórmula general I pueden utilizarse en forma de sus soluciones orgánicas, por ejemplo como los llamados "Sprays" o como disolventes para la limpieza en seco o para impreg-



- nar 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 éteres monometílico o monoetilico de etilenglicol. Junto con reticulantes o dispersantes, los diésteres de ácido carbónico pueden utilizarse en forma de sus dispersiones acuosas, por ejemplo para proteger materias, que pueden corromperse como el cuero, papel, etc.
- 5.
- 10.

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.

15. En todas las formas de aplicación, se determina solamente la zona de aplicación para técnica, cosmética, higiene o medicina y los nuevos diésteres de ácido carbónico de la fórmula general I pueden ser aplicados como únicas materias activas o pueden combinarse con otras materias activas conocidas antimicrobianas, en especial antibacterias y/o-antitoxicóticas. Pueden combinarse por ejemplo con alquilamidas y anilidas de ácido salicílico halogenadas y/o halogeno-alquilo-sustituidas, con difenilureas halogenadas y/o substituidas mediante halógenoalquilo, en especial benzorazolonas eventualmente halogenadas, con
- 20.
- 25.



- policlorohidroxi-difenilmetanos, con sulfuros halogenohidroxi-difenílicos, con éteres hidroxidifenílicos halogenados, con 2-imino-imidazolidinas bactericidas o con compuestos cuaternarios bactericidas, derivados de ácido ditiocarbámico, o con disulfuros de tetrametiltiuram.
5. Asimismo los vehículos pueden utilizarse con acciones propias favorables farmacológicamente, como por ejemplo azufre, como bases de polvo o estearatos de zinc como componentes de bases de ungüentos. En algunas de las combinaciones citadas de los diésteres de ácido carbónico utilizables según la invención con otras materias activas antimicrobianas se muestra una ampliación considerable del espectro de acción y/o sinergismo.
- 10.

EJEMPLO 3.

15. Una mezcla de detergente que consta de:
- 40 partes de jabón de sosa de ácido laurílico, mirístico y palmítico,
- 30 partes de tripolifosfato de sodio,
- 5 partes de pirofosfato tetrasódico,
20. 4 partes de silicato sódico,
- 3 partes de silicato magnésico,
- 0,5 partes de 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 35 - 90° con
5. 0,2 partes de 1-(3'-clorofenil)-3-(4"-clorofenil)-
pirazolina (aclarador óptico) y
1,0 parte de éster O-[2-(2",4"-diclorofenoxi)-5-clo-
rofenil]-O-(4'-n-octilfenílico) de ácido carbóni-
co.

10. Los componentes se mezclan a fondo, la mezcla resul-
tante se seca en una torre de pulverización y así se ob-
tiene un polvo detergente bactericida.

EJEMPLO 4

- 200 partes de un polvo de jabón que consta de:
15. 88 % de mezcla de las sales sódicas de ácido graso
estearico y de aceite de coco (proporción en pe-
so 70:30),
2 % de aceite mandélico,
1 % de perfume,
0,2 % de dióxido de titanio,
20. 0,5 % de glicerina,
0,05 % de sal tetrasódica del ácido etilendiaminotetraa-
cético,
0,05 % de 1-(3'-clorofenil)-3-(4"-clorofenil)-pirazo-
lina (aclarador óptico),



2,0 % de éster O-[2-(2",4"-diclorofenoxi)-5-cloro-
fenil]-O-(4'-metoxifenílico) de ácido carbónico
y
6,2 % de agua

5. se elaboran conjuntamente con 400 partes de agua a 80° para formar una masa homogénea, que a continuación se seca en vacío a 70-80°. Se obtiene un jabón bactericida blanco, que se puede conformar en piezas o se puede moler a modo de polvo.

10. EJEMPLO 5

- 992 partes de un detergente sintético que consta de: 152 partes de sal sódica del ácido dodecibencensulfónico,
38 partes de sal sódica del éster de ácido sulfónico
15. de alcohol laurílico,
256 partes de polifosfato trisódico,
76 partes de pirofosfato tetrasódico,
40 partes de silicato sódico,
19 partes de silicato magnésico,
20. 50 partes de carbonato sódico,
14 partes de celulosa carboximetilica,
3 partes de sal tetrasódica del ácido etilendiamino-
traacético y
344 partes de sulfato sódico



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

A esta mezcla se adiciona

5. 1 partes de ácido 4,4'-bis-[4",6"-difenilamino-1",3",
5"-triazinil-(2")-amino]-estilben-2,2'-disulfónico
(aclaramador óptico), y
10 partes de éster O-[2-(4"-clorofenoxi)-5-clorofenil]-
O-(4'-n-nonilfenílico) del ácido carbónico

10. y se mezcla bien. La mezcla se seca en la torre de pul-
verización y así se obtiene un polvo detergente bacteri-
cida.

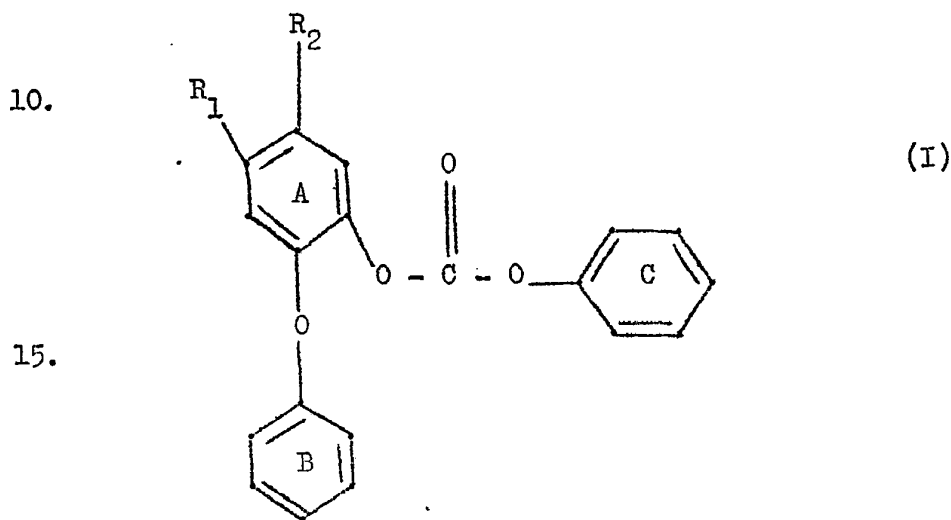
= . =



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 10855/67 del 1 de Agosto de 1.967.

5. 1.- Procedimiento para la preparación de nuevos ésteres difenílicos de ácido carbónico asimétricos de la fórmula general I



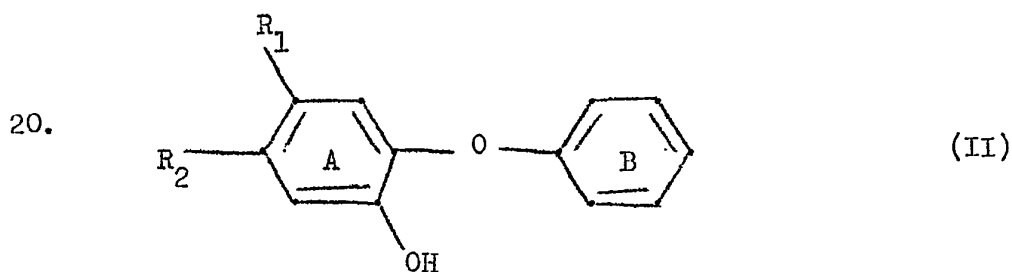
en la que

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



5. el anillo bencénico B es insustituido o sustituido de una a tres veces mediante halógeno hasta el número atómico 35 o alquilo inferior o mediante radicales fenílicos sustituidos mediante substituyentes de diferentes clases, tal como un radical fenílico sustituido simultaneamente por halógeno y alquilo, o una o dos veces mediante el grupo trifluormetílico, y
10. el anillo bencénico C, es insustituido, o sustituido una o varias veces mediante halógeno hasta el número atómico 35, o de una a tres veces mediante grupos alquílicos o alcoxi con 1 a 9 átomos de carbono, o una o dos veces mediante el grupo trifluormetílico, o mediante el radical fenílico insustituido o un radical fenílico halogenado,

caracterizado porque un éter hidroxi-difenílico de la fórmula general II



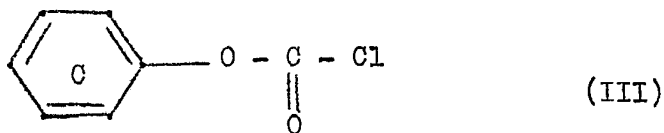
en la que

25. R_1 y R_2 tienen las significaciones indicadas precedentemente y para el anillo bencénico B valen las de-



terminaciones indicadas bajo la fórmula I,
se hace reaccionar de preferencia en presencia de un agente
ligador de ácido con un éster de ácido clorocarbónico de la
fórmula general III

5.



10. en cuya fórmula, el radical bencénico C, puede estar substi-
tuido como se indica bajo la fórmula I.

2.- Procedimiento para la preparación de nuevos
ésteres difenílicos.

15. Según se describe y reivindica en la presente me-
moria descriptiva que consta de 28 hojas foliadas y escri-
tas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 31 JUL. 1968

p. a.

Firmado: JOSÉ RODRIGUEZ