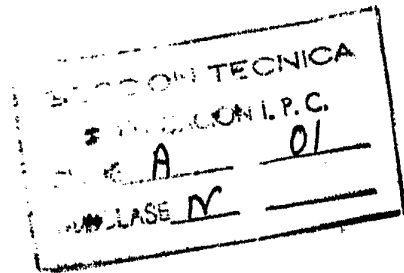


384049



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 Mc Lean Bd Men-
phis, 8 TENNESSEE U.S.A.

S o b r e

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN COMPUESTO MICROBI-
CIDA.



El presente invento se refiere a tiocianatos orgánicos nuevos, su preparación y su uso para controlar el crecimiento y reproducción de microorganismos. Más particularmente, los productos de acuerdo con el presente invento son útiles para el control de microorganismos en procedimientos agrícolas e industriales que involucran agua y substancias que son normalmente susceptibles de degradación o deterioro microbiológico en presencia de agua en que el crecimiento y proliferación de estos microorganismos interfiere con el proceso mismo o afecta la calidad o el carácter del producto resultante.

Muchos productos industriales, cuando están húmedos o cuando se someten al tratamiento en agua son normalmente susceptibles de degradación o deterioro bacteriano y/o fungal si no se toman medidas para inhibir esta degradación o deterioro. Pulpa de madera, almidón y substancias proteínicas, cueros animales, licores curtientes vegetales y cueros son todos dañados o degradados por el crecimiento de bacterias y otros microorganismos o por enzimas producidos por este crecimiento. La pulpa húmeda que contiene más de aproximadamente el 30% de humedad es susceptible de ataque por manchas, moho y podredumbre por la acción de hongos. Si no hay control, el resultado es una pérdida de fibra útil en pulpa muy podrida, dificultad para dispersar pulpa parcialmente podrida, un oscurecimiento del color y el desarrollo de olores indeseables causados por el crecimiento de los microorganismos. Diferentes especies de mohos se encuentran en varias etapas en la manufactura del cuero. Como ejemplo, la mojadura provee un ambiente altamente conductivo al crecimiento de microorganismos, e incluso las fuertes



- soluciones curtientes son susceptibles de ataque por algunos microorganismos. Los mohos en particular pueden ser molestos y causar la descoloración del material curtido, especialmente si se guarda por un período de tiempo. Durante
- 5.- el procedimiento de curtiembre al cromo, el material así curtido mantenido "en el azul" desarrolla pronto mohos y pierde el color. El crecimiento de moho puede desarrollarse en cuero pesado de curtido vegetal durante el período de secar y producir manchas en los lados de carne o grano. U-
- 10.- sandose en la agricultura, los tiocianatos orgánicos de acuerdo con el presente invento se usan como fungicidas de semilla, planta y suelo para proteger semillas, plantas recién nacidas de semilla y plantas contra el ataque por hongos.
- 15.- Otros fenómenos indeseables ocurrentes en ambientes de proceso industrial que involucran agua es la formación de fango. El fango consiste en depósitos esterados de microorganismos, fibras y escombros, y puede ser filamentososo, pastoso, gomoso, semejante a tapioca, duro o córneo y
- 20.- puede tener un olor característico que es diferente del de las suspensiones líquidas en que se forma. Los microorganismos involucrados en su formación son primariamente diferentes especies de bacterias formadoras y no formadoras de esporas, particularmente formas capsuladas de bacterias que
- 25.- segregan substancias gelatinosas que envuelven o encajan las células. Los microorganismos de fango también incluyen bacterias filamentosas, hongos filamentosos del tipo de moho, fermentos y organismos similares al fermento.
- 30.- Aparte de ser indeseable desde el punto de vista de la limpieza general y saneamiento en cervecerías, vinerías, industrias lácteas, molinos de papel y otras plantas



o establecimientos industriales, el fango puede interferir y producir la obstrucción de tamices en dispositivos para pulpa y papel, reduciendo así su eficiencia. Cuando grandes cantidades de fango se incorporan a la hoja de papel,

5.- su resistencia se reduce y la misma puede consiguientemente romperse y requerir el reajuste de la máquina. En el papel mismo, el fango puede ser responsable por manchas de aspecto ingrato, agujeros y olores y puede producir la descoloración general de la hoja entera.

10.- En un intento para controlar y mitigar el crecimiento de los microorganismos que tienden a formar estos fangos, es práctica común aplicar un tratamiento químico en que varios compuestos químicos son agregados a los ambientes acuosos. Las investigaciones relacionadas con los

15.- microorganismos formadores de fango han revelado que numerosas variedades de bacterias y hongos son la fuente del problema y muchas veces es necesario controlar estos organismos usando varios tipos diferentes de agentes microbiológicos. Obviamente sería extremadamente ventajoso si un
20.- tratamiento químico único estuviera disponible para el control de las varias especies de microorganismos ocurrentes en plantas de pulpa y papel y otros procesos manufactureros

Otro aspecto del problema de controlar microorganismos en la industria de pulpa y papel es que el agua usada en el procedimiento de hacer papel contiene cantidades
25.- de materiales celulósicos que varían en su concentración de aproximadamente 0.1 por ciento a 50.0 por ciento por el peso. Muchos agentes microbiológicos químicos tienen la tendencia a ser selectivamente adsorbidos por la fibra, inactivando
30.- efectivamente el inhibidor. Para ser efectivo en el



25

control de microorganismos en fabricas de pulpa y papel, es sumamente deseable que el producto químico sea capaz de controlar el crecimiento de una serie de especies de microorganismos y, ademas, este agente no debe adsorberse en las
5.- fibras celulósicas.

Muchos compuestos químicos han sido propuestos en el arte anterior para uso en el control del crecimiento y proliferación de microorganismos, pero aunque estos compuestos han sido más o menos efectivos para este propósito
10.- ninguno ha sido enteramente satisfactorio en la práctica efectiva. Los ejemplos de compuestos sugeridos por el arte anterior incluyen cloro, fenoles clorinados y ciertas quetonas halogenadas. El cloro es objetable porque además de su toxicidad para humanos es corrosivo para muchos metales.
15.- Los fenoles clorinados tienen un olor indeseable. Las quetonas halogenadas, de las cuales 2-bromoacetofenona es un ejemplo específico, poseen propiedades lacrimatorias. En consecuencia, los operarios que manejan estos productos o soluciones que contienen los mismos necesitan forzosamente
20.- el uso de máscaras de gas. Pequeñas cantidades de los compuestos agregados a ambientes agitados o calentados en fábricas de pulpa y papel se volatilizarán o se mezclarán con vapor de agua caliente de manera que los operarios de la máquina y otros también sufren inconvenientes. Además de
25.- ser lacrimatorios, estos compuestos irritan severamente la piel y causan erupciones en partes no protegidas de la piel que entran en contacto con los mismos o sus vapores. Otros compuestos afines que han sido sugeridos para uso en aplicaciones agrícolas, como ser tratamientos de semilla y esterilizadores del suelo, y para el tratamiento de agua re-

25 FEB 1951

frigerante, han sido las 2 bromoacetofenonas nitrosustituidas. Estos materiales tienen un color amarillo y debido a su color pueden causar una pérdida en el brillo o blancura de pulpa y papel. Aunque las propiedades lacrimatorias de los nitrocompuestos no son tan severos que las de las 2-bromoacetofenonas no substituidas, siempre se requiere cuidado máximo en la manipulación de estos compuestos. Además las acetofenonas son incluso irritantes más severas para la piel que la 2-bromoacetofenona no substituida:

5.-
10.- Es por lo tanto, un objeto principal del presente invento proveer nuevos tiocianatos orgánicos que evitan las desventajas de los compuestos de este tipo del arte anterior.

Es otro objeto del presente invento proveer una composición para uso en el control de microorganismos en aguas para pulpa y fabricas de papel que tienen un elevado grado de eficiencia sobre un amplio margen de material celulósico encontrado en estas soluciones acuosas.

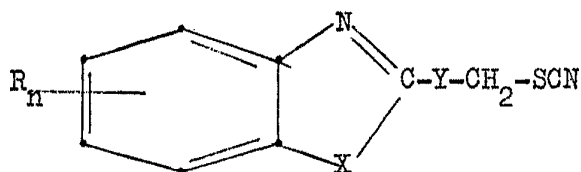
15.-
20.- Estos y otros objetos y ventajas de los procedimientos y composiciones se manifestarán a medida que progresa la descripción.

Para el logro de los fines precedentes y propósitos afines, el presente invento comprende las características totalmente descritas en lo que sigue y particularmente destacadas en las reivindicaciones, exponiendo la siguiente descripción en detalle ciertas formas prácticas ilustrativas del invento, las cuales, sin embargo, son indicativas sólo de algunos pocos modos en que los principios del presente invento pueden llevarse a la práctica.

25.-
30.- En breve, los precedentes objetos y ventajas se alcanzan por el uso de los compuestos nuevos de acuerdo con



el presente invento, los cuales pueden definirse como 2-(tiocianometilsufinil)benzotiazolas, 2-(tiocianometilsulfinil)-benzoxazolas, 2-(tiocianometilsulfinil)-benzimidazolas 2-(tiocianometilsulfonil)benzotiazolas, 2-(tiocianometil-
 5.- sulfonil)benzoxazolas y 2-(tiocianometil-sulfonil)benzimidazolas, que tienen la fórmula general:

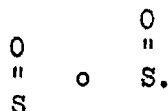


10.-

en que X es O, NH ó S; R es hidrógeno, halógeno, alquilo, ni-
 tro o hidroxilo; n es 1 ó 2; e Y es

///

15.-



Los tiocianatos orgánicos de acuerdo con el pre-
 sente invento se preparan por la reacción de una sal metáli-
 ca, preferentemente la sal de sodio de 2-mercaptobenzotiazolo
 20.- la, 2-mercaptobenzoxazola, 2-mercaptobenzimidazola o com-
 puestos sustituidos de las mismas en que uno o dos de los
 hidrógenos enlazados con el anillo aromático son reempla-
 zados por radicales de halógeno, nitro, alquilo o hidróxido,
 con clorometiltiocianato en una solución alcoholica seguida
 25.- por la oxidación controlada con ácido peracético u otro a-
 gente oxidante en un solvente inerte que puede ser ácido a-
 cético. Puesto que la reacción entre él compuesto de 2-mer-
 capto y el clorometiltiocianato es equimolecular, se pre-
 fiere generalmente emplear estos dos reactantes en propor-
 30.- ciones moleculares aproximadamente iguales. La reacción



puede efectuarse a temperaturas relativamente bajas.

Los compuestos de acuerdo con el presente invento son sólidos solubles en solventes orgánicos comunes, como puede ser alquilo e hidrocarburos aromáticos, alcoholes, 5.- quetonas, ésteres, alcoholes de éter, dimetilformamida, dimetilsulfoxido y otros solventes. La adición de un surfactante al líquido o a la solución hace los compuestos de acuerdo con el invento fácilmente dispersables en agua. En general, se prefieren los dispersantes no iónicos. Ejemplos 10.- de estos dispersantes no iónicos preferidos incluyen etanol de alquilfenoxipolióxietileno o etanol de alquilpolioxietileno. Debe entenderse, sin embargo, que los dispersantes adecuados no se limitan en esta forma.

En cuanto a la cantidad de estos tiocianatos orgánicos que puede agregarse a dispositivos acuosos cuando 15.- se usan para el control de microorganismos, las cantidades apropiadas varía entre 0,1 y 1,000 partes por millón de partes de agua. Se entiende, sin embargo, que mayores cantidades incrementan el costo de la operación con limitado beneficio material. 20.-

A fin de revelar la naturaleza del presente invento aún con más claridad, se ofrecen los siguientes ejemplos ilustrativos. Se entiende, sin embargo, que el invento no está limitado a las condiciones específicas o detalles ex- 25.- puestos en estos ejemplos, excepto en la medida en que dichas limitaciones se especifican en las reivindicaciones anexas.

EJEMPLO 1

Preparación de 2-(tiocianometiltio)benzotiazola

30.- La sodio-2-mercaptobenzotiazola usada en este e-



- jemplo fue preparada por la reacción de 258.5 gramos (1.54 moles) de una 2-mercaptobenzotiazola de calidad comercial con 102.8 gramos (1.51 moles) de etóxido de sodio en aproximadamente 400 mililitros de alcohol desnaturalizado absoluto (etanol desnaturalizado con isopropanol y metanol). Esta solución fué enfriada por medio de un baño de hielo para mantener la temperatura por debajo de 40°C fue tratada con 162.4 gramos (1.51 moles) de clorometiltiocianato. La mezcla de reacción fue mantenida a una temperatura de 35 a 40°C durante la noche y luego se dejó en reposo por un período de 15 días a temperatura ambiente. Al término de este período la mezcla de reacción fue filtrada para remover el cloruro de sodio precipitado. La torta de filtro fué lavada primeramente con alcohol desnaturalizado y luego con cloruro de metileno, Después de combinar el filtrado y el licor de lavar alcohol desnaturalizado, se separó una capa de aceite de la mezcla. La capa de aceite así obtenida fué disuelta en cloruro de metileno y luego la solución resultante fué combinada con el licor de lavar de cloruro de metileno, lavada con agua y secada con sulfato de magnesio anhídrido. El cloruro de metileno fué removido por evaporación para rendir 113.0 gramos de 2-(tiocianometiltio)benzotiazola en forma de un líquido aceitoso. Una cantidad de 242.1 gramos adicionales de 2-(tiocianometiltio)benzotiazola fué recuperada de la fase de alcohol por extracción con cloruro de metileno. Experimentalmente, la fase de alcohol fué diluida con agua y extraída tres veces con cloruro de metileno; los extractos de cloruro de metileno, la 2-(tiocianometiltio)benzotiazola permaneció como residuo, un producto que no podía destilarse sin descomposición incluso a presión reducida ni recristalizarse. El espectro infrarrojo contenía una banda



fuerte a 4.62 micrones, lo que es indicador de un tiocinato orgánico, Análisis: Calculado por $C_9H_6N_2S_3$: N, 11.8; S, 40.3 Hallado: N, 11,0; S, 39,5.

EJEMPLO 2

5.- Preparación de 2-(tiocianometiltio)benzoxazola

- Un frasco de fondo redondo y tres cuellos de 250 ml. equipado con agitador, embudo de adición y termómetro fué cargado con 150 mililitros de etanol absoluto y 2,3 gramos (0.1 ml.) de sodio. Después de haberse disuelto el sodio, se agregaron 15.1 gramos (0.1 mol) de 2-mercaptobenzoxazola y la mezcla se agitó hasta obtenerse una solución completa. La mezcla de reacción agitada fué enfriada y se agregaron 10.75 gramos (0.1 mol) de clorometiltiodanato a gotas. Después de completarse la adición, la mezcla de reacción fue agitada a temperatura ambiente durante la noche, luego se virtió en 1.5 litros de agua y se extrajo con cuatro porciones de 150 ml de acetato etílico. Los extractos de acetato etílico fueron combinados y lavados sucesivamente con una porción de 500 ml de agua, una porción de 500 ml de hidróxido de sodio o la dos por ciento una porción de 500 ml de agua. El extracto de acetato etílico fue sacado sobre sulfato de magnesio y el acetato etílico fue removido bajo presión reducida. El residuo, un aceite oscuro (14.1 gramos), n_D^{25} 1.6372 representaba el 63.5 por ciento de rendimiento de un producto crudo. Una porción de este material fue destilada bajo presión reducida para dar 2-(tiocianometiltio)-benzoxazola como líquido claro, punto de ebullición 154-6° c./0.2 mm. n_D^{25} 1.6427. El espectro infrarrojo contenía una fuerte franja a 4.62 micrones, lo cual indica un tiocianato orgánico. Análisis: Calculado por $C_9H_6N_2OS_2$:
- 10.-
- 15.-
- 20.-
- 25.-
- 30.-



S, 28.82. Hallado S, 29,30.

EJEMPLO 3

Preparación de 2-(tiocianometiltio)benzimidazola.

- Un frasco de fondo redondo y cuatro cuellos de
- 5.- 500 ml., equipado con agitador, embudo de adición, conden-
sador y terxómetro fué cargado con 300 mililitros de eta-
nol absoluto y 4,6 gramos (0.2 mol) de sodio metálico.
Después de haberse disuelto el sodio, se agregaron 30.0
10.- gramos (0.2 mol) de 2-mercaptobenzimidazola y se dejaron
disolver y seguidamente se agregaron 21.5 gramos (0.2 mol)
de clorometiltiocianato a gotas durante un periodo de cinco
minutos al enfriarse la solución agitada. Se forma casi
inmediatamente un precipitado marrón y la mezcla de reacción
fué agitada a temperatura ambiente durante la noche, luego
15.- se virtió en dos litros de agua y el sólido se removió por
filtración. La 2-(tiocianometiltio)benzimidazola cruda se
cada, 35,1 gramos (79.4 por ciento de rendimiento fué re-
cristalizada sobre la base de tolueno para dar una mues-
tra para de 2-(tiocianometiltio)benzimidazola, punto de
20.- fusión 144-5.5°C. Análisis: Calculado por $C_9H_7N_2S_2$: S,
23.97. Hallado: S, 28.94.

EJEMPLO 4

Preparación de 5-cloro-2-(tiocianometiltio)benzotiazola

- La 5-cloro-2-(tiocianometiltio)benzotiazola fue
- 25.- preparada en la misma forma que en el ejemplo 3, substitu-
yendo 5-cloro-2-mercaprobenzotiazola por 2-mercaptobenzimi-
dazola, La 5-cloro-2-(tiocianometiltio)benzotiazola recrís-
talizada tenía un punto de fundición de 91,2.5°C. Análisis
Calculado por $C_9H_5ClN_2S_3$: Cl, 13.00; S, 35.26. Hallado: Cl,
30.- 13.21; S, 35.40.

EJEMPLO 5



Preparación de 5,6-dicloro-2-(tiocianometiltio)benzotiazola

La 5,6-dicloro-2-(tiocianometiltio)benzotiazola fue preparada en la misma forma que en el ejemplo 3, substituyendo 5,6-dicloro-2-mercaptobenzotiazola por 2-mercaptobenzimidazola. La 5,6-dicloro-2-(tiocianometiltio)benzotiazola recristalizada tenía un punto de fusión de 108.10°C

5.- Análisis: Calculado por $C_9H_4Cl_2N_2S_3$: S, 31.31 Hallado S, 31.19

EJEMPLO 6

Preparación de 4,6-dicloro-2-(tiocianometiltio)benzotiazola

10.- La 4,6-dicloro-2-(tiocianometiltio)benzotiazola fue preparada en la misma forma que en el ejemplo 3, substituyendo 4,6-dicloro-2-mercaptobenzotiazola por 2-mercaptobenzimidazola. La 4,6-dicloro-2-(tiocianometiltio)benzotiazola recristalizada tenía un punto de fundición de 113-4

15.- °C. Análisis: Calculado por $C_9H_4Cl_2N_2S_3$: S, 31.31 Hallado S, 31.30

Otros compuestos de S-tiocianometilo de 2-mercaptobenzotiazolas, 2-mercaptobenzoxazolas y 2-mercaptobenzimidazolas pueden prepararse similarmente, según se manifestará a los expertos en el arte. Por ejemplo, compuestos de S-tiocianometilo alquilo-, nitro- o hidroxio- substituidos pueden prepararse por el procedimiento del ejemplo 1 substituyendo meramente la apropiada 2-mercaptobenzotiazola substituida, 2-mercaptobenzoxazola substituida ó 2-mercaptobenzimidazola substituida por la 2-mercaptobenzotiazola del ejemplo 1.

20.-

25.-

EJEMPLO 7

Preparación de 2-(tiocianometilulfínil)benzotiazola

Un frasco de reacción de 250 ml equipado con un agitador magnético fué cargado con 11,7 gramos (0.05mol)

30.-



5.- de 2-(tiocianometiltio)benzotiazola (producto del ejemplo 1) 50 ml de ácido acético glacial y 9,5 gramos (0,05 mol) de ácido peracético. Después de agitar por un periodo de 60 horas a temperatura ambiente, el producto de reacción sólido fué recuperado por filtración, lavado con agua estableciendo una mezcla pastosa, refiltrado y luego recristalizado sobre la base de benceno. Los sólidos recristalizados tenían un punto de fusión de 126-8°C. Análisis. Calculado por $C_9H_6N_2OS_3$: N, 11.0; S, 37.8. Hallado: N, 11.0; S, 37.6

10.- EJEMPLO 8

Preparación de 2-(tiocianometilsulfinil)benzotiazola

Un frasco de reacción de 250 ml equipado con un agitador magnético fué cargado con 11.7 gramos (0.05 mol) de 2-(tiocianometiltio)benzotiazola (producto del ejemplo 1) 15.- 50 ml de ácido acético glacial y 19,0 gramos (0.10 mol) de ácido peracético. Después de agitar por un periodo de 60 horas a temperatura ambiente, el producto de reacción sólido fue recuperado por filtración, lavado con agua estableciendo una mezcla pastosa, refiltrado y luego recristalizado 20.- do sobre la base de benceno. Los sólidos recristalizados tenían un punto de fusión de 136-8°C Análisis. Calculado por $C_9H_6N_2O_2S_3$: N, 10.4; S, 35.6. Hallado: N, 10.6; S, 35.6.

EJEMPLOS 9-13

Los compuestos 2-(tiocianometilsulfinil)benzoxa- 25.- zola; 2-(tiocianometilsulfinil)benzimidazola; 5-cloro-2-(tiocianometilsulfinil)benzotiazola; 5,6-dicloro-2-(tiocianometilsulfinil)benzotiazola; y 4,6-dicloro-2-(tiocianometilsulfinil)benzotiazola fueron preparados sobre la base de los correspondientes compuestos de los ejemplos 2-6 30.- según el procedimiento del ejemplo 7.



EJEMPLOS 14-18

Los compuestos 2-(tiocianometilsulfonil)benzoxa-
zola; 2-(tiocianometilsulfonil)benzimidazola; 5-cloro-2-
(tiocianometilsuofonil)benzotiazola; 5,6-dicloro-2-(tie-
5.- cianometilsulfonil)benzotiazola; fueron preparados sobre
la base de los compuestos correspondientes de los ejemplos
2-6 según el procedimiento del ejemplo 8.

EJEMPLO 19

Los compuestos 2-(tiocianometilsulfonil)benzotia-
10.- zola y 2-(tiocianometilsuofonil)benzotiazola fueron ensa-
yados por el método de sustrato de pulpa descrito en la
patente norteamericana 2.881,070, usando Aerobacter aéro-
genes y sustratos de pulpa, tamponados hasta valores pH
de 6.0, 7.0 y 7.8 respectivamente. Los resultados se indi-
15.- can en la tabla 1.

TABLA 1

Porcentaje de exterminación de Aerobacter aerogea-
nes en un sustrato de pulpa a pH 6.0, 7.0 y 7.8 después
de 18 horas de contacto con 2-(tiocianometilsulfinil)-ben-
20.- zotiazola y 2-(tiocianometilsuofonil)benzotiazola.

pH	Concentración partes p/mi- llón	2-(Tiocianometil-	2-(Tiocianometil-	
		sulfinil)benzotia- zola	sulfonil)benzotia- zola	
		Porcentaje exterm.	Porcentaje exterm.	
25.-	6.0	0.1	16	0
	6.5		0	0
	1.0		0	0
	2.0		0	0
	4.0		0	0
	8.0		93	71
30.-	12.0		99	99
	16.0		99.6	99.7
	25.-		99.8	99.9



	7.0	0.1	3	0
		0.5	0	11
		1.0	0	1
		2.0	0	0
5.-		4.0	1	11
		8.0	0	14
		12.0	80	53
		16.0	99	82
		25.0	100	99.7
10.-	7.8	0.1	0	11
		0.5	17	24
		1.0	21	18
		2.0	27	7
		4.0	31	41
15.-		8.0	68	17
		12.0	93	48
		16.0	99.5	67
		25.0	99.9	98

EJEMPLO 20

- 20.- En este ejemplo se determinó el efecto de 2-(tiocianometilsulfinil)benzotiazola y 2-(tiocianometilsulfonil)benzotiazola sobre tres hongos, *Aspergillus niger*, *Penicillium requeforti*; y *Chaetomium globosum*. El método usado fue el descrito en un ejemplo 1 de la patente norteamericana 3.306.810.
- 25.-

El crecimiento fue registrado sobre la base de la siguiente clave:

- 30.-
- 4 = excelente
 - 3 = bueno
 - 2 = pobre
 - 1 = muy pobre, escaso, cuestionable
 - 0 = sin crecimiento



Los resultados se indican en la tabla 2.

TABLA 2

Inhibición de *Aspergillus niger*, *Penicillium roqueforti* y *Chaetomium globosum* por 2-(tiocianometilsulfinil)benzotiazola y 2-(tiocianometilsulfonil)benzotiazola en un método de sustrato de pulpa después de 14 días de incubación.

	Organismo de ensayo	Concentración Partes por millón	2-(Tiocianometilsulfinil)benzotiazola	2-(Tiocianometilsulfonil)benzotiazola
10.-	A. niger	1	4	4
		3	0	2
		5	0	0
		7	0	0
		10	0	0
		15	0	0
15.-	P. roqueforti	25	0	0
		1	4	4
		3	1	2
20.-	Ch. globosum	5	0	0
		7	0	0
		10	0	0
		15	0	0
		25	0	0
25.-	Ch. globosum	1	0	4
		3	0	0
		5	0	0
		7	0	0
		10	0	0
		15	0	0
30.-	Ch. globosum	25	0	0



EJEMPLOS 21-23

En estos ejemplos, los compuestos de los ejemplos 9-18 fueron ensayados por el método de substrato de pulpa del ejemplo 19 para determinar el efecto sobre el Aerobac
5.- ter aerogenes. En otra serie de ejemplos, los compuestos de los ejemplos 9-18 fueron ensayados por el procedimiento del ejemplo 20 para determinar su efecto sobre los tres hongos Aspergillus niger, Penicillium roqueforti y Chaetomium globosum. Los resultados en estos ensayos eran simi
10.- lares a los obtenidos en los ejemplos 19 y 20.

Los compuestos de acuerdo con el presente inven
to pueden usarse diluidos con un vehiculo que puede ser
líquido o sólido. Polvos secos pueden prepararse con un
sólido finamente dividido, como puede ser talco, arcilla,
15.- pirofilita, tierra de diatomeas, sílice hidratado, silica
to de calcio o carbonato de magnesio. Si se desea, pueden
usarse agentes de humectación y/o dispersión. Cuando las
proporciones de los mismos son incrementadas, resulta un
polvo humectable que puede incorporarse al agua y aplicar
20.- se por rociador.

Los polvos secos pueden contener desde el 1 por
ciento hasta el 15 por ciento de uno o más compuestos del
presente invento, mientras los polvos humectables pueden
contener hasta el 50 por ciento o más de uno o más de estos
25.- compuestos.

Una fórmula típica de un polvo humectable compren
de el 20 por ciento hasta el 50 por ciento del compuesto de
tiocinato orgánico, del 45 por ciento hasta el 75 por cien
to de uno o más sólidos finamente divididos del 1 por cien
30.- to hasta el 5 por ciento de un agente humectante y del 1
por ciento hasta el 5 por ciento de un agente de dispersion
Los agentes humectantes típicos incluyen sodiododecilsul-



fato, sodiononilbencenosulfonato, sodiodioctilsulfosuccinato, octilfenoxipolietoxietanol u otros agentes no iónicos, por ejemplo, los condensados de óxido de etileno y/o propileno con alcoholes de cadena larga, cercaptanos, aminas o ácidos carboxílicos. Los agentes de dispersión típicos incluyen el sulfonato de sodio de naftalenoformaldehido condensado y sulfonatos de lignina.

Tambien pueden usarse concentrados líquidos, Los mismos se preparan incorporando el compuesto de tiocianato orgánico a un solvente orgánico conjuntamente con uno o más agentes de superficie activa. Por ejemplo, pueden mezclarse 25 partes de uno de los compuestos de tiocianato orgánico, 5 partes de alquifenoxipolietoxietanol de superficie activa y soluble en solvente y 70 partes de uno o más solventes, como puede ser dimetalsulfóxido o dimetilformamida, o mezclas de los mismos con xileno u otros solventes aromáticos.

Los compuestos de acuerdo con el presente invento se pueden usar en combinación con otros agentes fungicidas y tambien en combinación con miticidas e insecticidas u otros pesticidas.

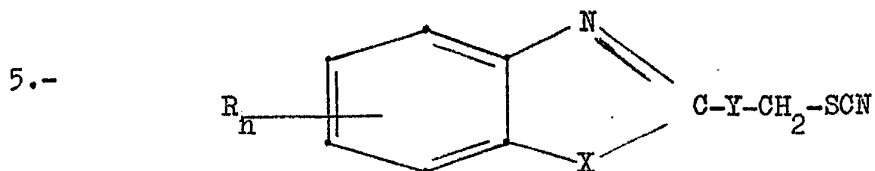
Aunque se han descrito formas prácticas particulares del invento, se entiendo naturalmente que no se limita a las mismas, puesto que muchas modificaciones pueden introducirse y consiguientemente es el propósito cubrir por las reivindicaciones adjuntas cualquiera de estas modificaciones que entre en el autentico espíritu y alcance del invento.

N O T A

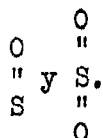
En resumen, la presente solicitud recaerá sobre las siguientes reivindicaciones.



1ª.- Procedimiento para la obtención de un compuesto microbicida caracterizado por tener la fórmula:



10.- donde X es seleccionado entre O, NH y S; R es un integrante del grupo formado por hidrógeno, halógeno, alquilo, nitró e hidroxilo; n es seleccionado entre 1 y 2; e Y es seleccionado entre



15.- 2ª.- Procedimiento para la obtención de un compuesto microbicida, según la reivindicación primera, caracterizado porque Y puede ser S=O, ú O=S=O, R es hidrógeno, y X puede ser S, O ó NH.

20.- 3ª.- Procedimiento para la obtención de un compuesto microbicida según la reivindicación primera, caracterizado por comprender la reacción de una sal metálica de un integrante del grupo formado por 2-mercaptobenzimidazola y un compuesto sustituido de las mismas en que uno o dos de los hidrógenos enlazados con el anillo aromático están reemplazados por un integrante del grupo formado por halógeno

25.- nitró, alquilo e hidróxilo como radicales con clorometiltiocianato en una solución alcohólica en proporciones moleculares aproximadamente iguales, y la subsiguiente oxidación del producto de reacción resultante.

30.- 4ª.- PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN COM-



PUESTO MICROBICIDA.

Según se describe en la presente memoria que consta de veinte hojas escritas a máquina por una sola cara.

5.-

Madrid a 25 FEB. 1969