

437802

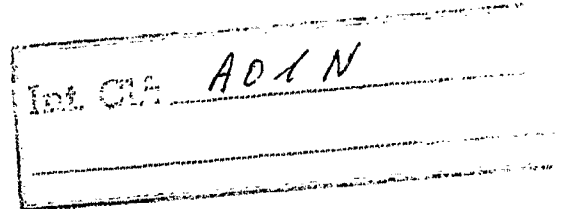
19



P.- 60.460

Case OP60D
38838

MEMORIA DESCRIPTIVA



para solicitar PATENTE DE INVENCION

A nombre de LAPORTE INDUSTRIES LIMITED

entidad británica

establecida en Hanover House, 14 Hanover Square,
Londres, W1R OBE, Inglaterra.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA TRATAR ORGANISMOS"

10.6.75.

-1-



Esta invención se refiere al tratamiento de organismos con iones metálicos y a nuevas composiciones útiles como fuentes de iones metálicos para tal fin.

5 Ejemplos de organismos indeseables que pueden re-
primirse mediante el uso de metales tóxicos adecuados son
bacterias, algas, levaduras y hongos, moluscos tales como
caracoles y crustáceos tales como lapas. En particular me-
tales tóxicos adecuados son ampliamente utilizados en tra-
tamiento de enfermedades tales como la esquistosomiasis y
10 fascioliasis que son transmitidas por los caracoles, en la
represión de organismos que son causa del ensuciamiento de
los fondos de barcos tales como lapas, gusanos tubulados y
algas y en herbicidas acuáticos para la represión de, por
ejemplo, las algas filamentosas que pueden infestar y con-
15 taminar los abastecimientos de agua potable. Para tales fi-
nes se pueden aplicar metales al hábitat del organismo en
una diversidad de formulaciones y formas físicas. La Paten-
te Británica Núm. 1320015 describe el uso de compuestos
que contienen cobre de baja solubilidad tales como el car-
20 bonato básico de cobre (II) para la represión de plantas
acuáticas tales como Chara vulgaris, Nitella y Cladophora
por aplicación al medio en el que están presentes tales
plantas de partículas del compuesto de cobre. La Patente
Británica Núm. 1262123 describe composiciones herbicidas
25 que comprenden una sustancia iónica herbicida unida por



intercambio de ion reversible a la superficie de un vehi-
culo inerte constituido por partículas e insoluble en
agua, siendo desorbido el herbicida por intercambio de
ion en el agua y proporcionando así un desprendimiento
5 lento del herbicida, y considera el desprendimiento len-
to de iones Cu^{+2} por este medio. El sulfato de cobre se
ha utilizado disuelto en las aguas naturales como un mo-
lusquicida, pero tiende a ser desactivado posiblemente
por precipitación o adsorción sobre la materia constitui-
10 da por partículas existente en el agua. Para combatir es-
to, Cheng y Sullivan (documento no publicado de la Orga-
nización Mundial de la Salud, WHO/SCHISTO 73.27) han su-
gerido la encapsulación química del ion cobre por agen-
tes de formación de quelato solubles. Se han propuesto
15 también matrices orgánicas para hacer más lento el des-
prendimiento de los pesticidas o herbicidas tales como
compuestos metálicos, incorporados en la matriz.

La presente invención proporciona un procedimien-
to para tratar un organismo que comprende poner en contac-
20 to el organismo con iones metálicos a partir de una fuen-
te que contiene un substrato inorgánico, moléculas orgáni-
cas covalentes unidas al substrato y que contienen gru-
pos coordinantes y los iones metálicos complejados a los
grupos coordinantes.

25 Preferiblemente, al menos una proporción sustan-

19 JUN 1975

cial de las moléculas orgánicas existentes en el substrato se unen al substrato por medio de enlaces químicos. Cuando se adsorben físicamente aminas sobre arcillas, es posible en ciertas circunstancias que pueda producirse una pequeña proporción (por ejemplo hasta 5%) de enlaces químicos. Esto podría ser debido, por ejemplo, a la protonización de la amina en una pequeña proporción cuando la amina se coloca en un medio acuoso seguido por intercambio de ion de la amina protonizada sobre la arcilla. En algunas circunstancias, la porción adsorbida de la amina podría separarse más fácilmente por lavado de la arcilla que la porción que ha sufrido intercambio de ion. Por consiguiente, adecuadamente más del 5%, y preferiblemente una mayor proporción de las moléculas orgánicas, están unidas químicamente al substrato.

La presente invención se refiere también a nuevas composiciones que contienen iones metálicos, composiciones que son adecuadas para uso como fuentes de iones metálicos en la práctica de esta invención.

De acuerdo con un aspecto adicional, la presente invención proporciona, por consiguiente, una composición que comprende un substrato inorgánico, moléculas orgánicas covalentes, al menos algunas de las cuales están unidas químicamente al substrato y que contienen grupos coordinantes e iones metálicos complejados a los grupos



coordinantes. Preferiblemente, prácticamente la totalidad de las moléculas orgánicas están unidas químicamente al sustrato. Una característica importante de la invención es la disponibilidad de iones metálicos en la forma de un complejo organometálico a partir del cual dichos iones me
5 tállicos pueden desprenderse lenta y continuamente en un medio acuoso. Otra característica importante de la invención es el efecto del sustrato inorgánico sobre las características físicas del complejo organometálico. La com
10 binación de estas dos características es particularmente útil en una diversidad de aplicaciones.

El sustrato inorgánico utilizado de acuerdo con la presente invención está sujeto a los requisitos de proporcionar una estructura que es insoluble en agua si
15 bien no es por sí misma hidrófoba, y de ser adecuado para la unión de las moléculas orgánicas covalentes al mismo. Ejemplos de un tal sustrato son óxidos, hidróxidos u óxi
dos hidratados finamente divididos tales como sílice, alú
mina, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio y dió
20 xido de titanio.

Muy adecuadamente, el sustrato puede tener una estructura estratificada basada en átomos de silicio o de fósforo, y preferiblemente está constituido por un mineral de arcilla que tiene una estructura estratificada basada
25 en átomos de silicio. Los minerales de arcilla adecuados

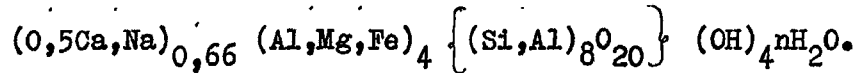


19 JUN 1975

pueden pertenecer a cualquiera de los grupos de minerales descritos en Kirk-Othmer, Enciclopedia de Tecnología Química, 2ª edición, volumen 5, páginas 541-557. Preferiblemente, el substrato es un elemento del grupo de la esmectita, minerales que tienen estructuras basadas en las del mineral pirofilita, que está constituido por capas superpuestas, cada una de las cuales contiene un plano de iones Al^{3+} intercalados entre dos hojas de tetraedros SiO_4 enlazados, que apuntan hacia el interior. La sección central Al^{3+} puede considerarse como una capa de gibbsita $[Al_2(OH)_6]$ en la que dos de cada tres iones OH están reemplazados por oxígenos apicales de una red pseudohexagonal Si_4O_{10} . El balance de cargas se ve alterado por sustitución tanto en los puntos octaédricos (Al) como en los puntos tetraédricos (Si), y se ve compensado por un pequeño número de cationes intercalados entre las capas, usualmente cationes sodio o calcio. Los minerales del grupo de la esmectita tienen una fórmula química análoga a la de los minerales de pirofilita o de talco, pero en la cual las sustituciones en los puntos octaédricos o tetraédricos por iones de valencia inferior se ven acompañadas por la adición de un número equivalente de cationes intercalados entre las capas. La proporción media de tal sustitución requiere aproximadamente 0,66 cationes monovalentes adicionales por unidad de fórmula, y estos iones son por lo general inter-



cambiables. La fórmula del grupo de la esmectita puede expresarse:



5 El grupo de la esmectita incluye los siguientes minerales:

Montmorillonita	Si ₈	Al _{3,34}	Mg _{0,66}	(0,5 Ca,Na) _{0,66}
Beidellita	Si _{7,34}	Al _{0,66}	Al ₄	(0,5 Ca,Na) _{0,66}
Nontronita	Si _{7,34}	Al _{0,66}	Fe _{4³⁺}	(0,5 Ca,Na) _{0,66}
Saponita	Si _{7,34}	Al _{0,66}	Mg ₆	(0,5 Ca,Na) _{0,66}
10 Hectorita	Si ₈	Mg _{5,34}	Li _{0,66}	(0,5 Ca,Na) _{0,66}
Sauconita	Si _{6,7}	Al _{1,3}	Zn ₄₋₅	(Mg,Al,Fe ³⁺) ₂₋₁ (0,5 Ca, Na) _{0,66}

15 Muchos de los minerales de bentonita, que son particularmente adecuados para uso en la presente invención, tienen una alta capacidad de intercambio de catión que hace posible el enlace iónico de una cantidad relativamente grande de moléculas orgánicas catiónicas a los mismos. Algunas de las bentonitas pueden ser también particularmente adecuadas para la adsorción de moléculas orgánicas.

20

Si la molécula orgánica ha de unirse al substrato por intercambio de ion, la mayoría de los cationes intercambiables del substrato son preferiblemente cationes sodio.

25 Un mineral de arcilla particularmente adecuado que se halla, en su estado natural, sustancialmente en la

forma sodio es la bentonita de Wyoming. Alternativamente, puede utilizarse un mineral de arcilla sintético tal como el producido por un procedimiento descrito en la Patente Británica Núm. 1054111, o en la Patente Británica Núm. 1213122. Alternativamente, los cationes intercambiables del substrato pueden ser cationes de metales alcalinotérreos. Preferiblemente, la capacidad de intercambio de cation del substrato es como mínimo 0,5 miliequivalentes y, en particular, al menos 0,65 miliequivalentes.

Los compuestos onio son particularmente adecuados para su unión por intercambio de ion a la red aniónica de los minerales de arcilla como se han descrito arriba. El término "compuesto onio" se utiliza en esta memoria para significar compuestos de nitrógeno o isólogos de los mismos basados en grupos de fósforo, arsénico, antimonio, oxígeno, azufre, selenio o estaño que tienen la fórmula general: $\text{---R}_n \text{XH}_m^+ \text{B}^-$, donde X es uno de los elementos arriba mencionados, R es un radical orgánico, y n y m son números, siendo la suma de n y m igual a 4 si el elemento es nitrógeno, fósforo, arsénico o antimonio, y siendo igual a 3 si el elemento es oxígeno, azufre, selenio o estaño. B⁻ es un anión, por ejemplo un ion cloruro. Compuestos onio particularmente adecuados son los basados en nitrógeno, y que pueden prepararse por protonización de la amina correspondiente por medio de un ácido fuerte tal como ácido clorhídrico.

19 JUN 1973

Preferiblemente, el compuesto onio se deriva de una diamina en la que los grupos amina tienen reactividades diferentes con los ácidos y que se ha hecho reaccionar con ácido fuerte de tal manera que se protonice solamente uno de los grupos amina. El compuesto resultante dejará, después del intercambio de ion sobre el substrato, un grupo coordinante que contiene nitrógeno libre.

Adecuadamente, la cantidad del compuesto onio es de 0,9 a 1,3 veces y preferiblemente de 1,0 a 1,3 veces la capacidad de intercambio de catión del substrato para asegurar la saturación sustancial del substrato. La formación de aducto se lleva a cabo preferiblemente en presencia de cantidad suficiente de agua para hacer posible el intercambio de los cationes onio. Es deseable que una proporción lo más alta posible del compuesto onio esté unida al substrato por intercambio de ion, y de ello se sigue que las condiciones utilizadas para llevar a cabo la formación de aducto deben controlarse teniendo en cuenta este factor. El substrato se trata preferiblemente en forma de una dispersión en agua a una concentración de, por ejemplo, 1 a 12% en peso: Es un factor importante para conseguir una formación eficiente de aducto que el substrato se encuentre en un estado altamente dispersado. La presencia de cizalla favorece la dispersión, y una forma adecuada para conseguir esto consiste en agitar una suspensión del substrato por medio de un agitador de alta



cizalla. Adicionalmente, puede incluirse en la suspensión un agente de dispersión, tal como pirofosfato tetrasódico. La cantidad de agente dispersante está comprendida adecuadamente dentro del intervalo de 0,1% a 5% y preferiblemente de 1% a 4% en peso, referido al sustrato. Si cualesquiera agregados de sustrato permanecen no dispersados, puede ser deseable separar tales agregados, por ejemplo, por centrifugación. El compuesto onio puede añadirse a la suspensión del sustrato o puede dispersarse por sí mismo en agua, por ejemplo, a una concentración comprendida entre 1% y 6% en peso, y mezclarse luego las dos dispersiones añadiendo lentamente la dispersión del compuesto onio a la dispersión del sustrato. Preferiblemente, la dispersión del sustrato y las dispersiones mixtas se mantienen bajo cizallamiento elevado en toda su masa y durante un tiempo suficiente después que se ha completado el mezclado, a fin de permitir que la formación de aducto llegue a completarse, por ejemplo durante hasta 30 minutos después de haberse completado el mezclado. Preferiblemente, la temperatura se mantiene en todo momento comprendida entre 10°C y 90°C dependiendo de la estabilidad térmica del compuesto orgánico. El derivado resultante de la formación del aducto puede filtrarse y lavarse hasta que dar libre de cationes inorgánicos procedentes del sustrato y aniones procedentes del compuesto onio. El derivado se seca luego preferiblemente hasta un contenido de agua comprendido



dido entre 0% y 3%. Dependiendo del compuesto onio utili
zado, puede ser necesario controlar la temperatura de se
cado cuidadosamente para evitar la descomposición del
aducto.

5 Si el compuesto orgánico covalente ha de unir-
se al sustrato por adsorción, aquél puede simplemente disol
verse o dispersarse en agua o en un disolvente orgánico
hidrófilo y mantenerse en contacto con el sustrato duran
te un período de tiempo limitado. Preferiblemente, la mo-
10 lécula orgánica covalente que haya de unirse por adsorción
tiene un carácter polar, dado que la avides de adsorción
tiende a aumentar con la polaridad. Preferiblemente, el
sustrato tiene una superficie que contiene un átomo elec
tronegativo tal como >O o un grupo que contiene un áto
15 mo electronegativo tal como -OH . Sin ligarse a esta teoría,
se cree que los enlaces de hidrógeno juegan un papel en la
adsorción de un tal compuesto covalente sobre un tal subs-
trato. Substratos adecuados son los minerales del grupo de
la bentonita tal como se han descrito arriba y otros mine-
20 rales de arcilla tales como caolinita, illita, clorita,
attapulgita, sepiolita y vermiculita. Se ha encontrado que
las aminas se adsorben de un modo particularmente fuerte
sobre sustratos de la clase que se ha encontrado también
favorece la unión iónica del compuesto orgánico covalente.
25 Cualquiera que sea el mecanismo de la unión, se hace refe-

19 JUN 1975

rencia genéricamente de aquí en adelante a las combinaciones substrato/compuesto orgánico covalente como aductos.

El comportamiento global del aducto frente al agua puede modificarse por selección del compuesto orgánico covalente a utilizar para la formación del aducto. Ciertos compuestos onio que tienen cadenas de al menos 10 y preferiblemente al menos 18 átomos de carbono, por ejemplo los basados en aceite de cacao, aceite de sebo o aceite de soja confieren una naturaleza organofílica global al aducto, haciéndolo así adecuado para su incorporación en una mezcla orgánica. Un compuesto onio particularmente adecuado es el que puede adquirirse bajo la denominación comercial Duomeen T, que es una diamina asimétrica basada en sebo, adecuada para la protonización de uno de sus grupos aniónicos solamente.

Si el aducto no precise tener propiedades claramente hidrófobas, se pueden utilizar compuestos onio de cadena relativamente corta. Un compuesto de cadena relativamente corta que puede convertirse en un compuesto onio es la dietilentriamina. Los grupos amina primaria y secundaria de la dietilentriamina se protonizan diferencialmente, haciendo posible la retención de grupos que contengan nitrógeno capaces de formación de complejos con los metales en el aducto final.

Los grupos coordinantes transportados por la mo

19 JUN 1975



lécula orgánica covalente pueden ser cualesquiera grupos
 conocidos que produzcan complejos útilmente estables. Es
 posible clasificar la estabilidad de los complejos de
 los iones o moléculas coordinantes en una serie. Para
 5 ser efectiva en la coordinación de metales adecuados en
 sistemas acuosos, la molécula orgánica unida al substra-
 to debería llevar un grupo o una combinación de grupos
 coordinantes que confieran una estabilidad del complejo
 mayor que el agua. Los grupos coordinantes preferidos son
 10 los grupos

$$-\text{NH}_2, \text{>NH}, -\text{COOH}, -\text{OH} \quad \text{ó} \quad \text{>NC} \begin{array}{l} \text{S} \\ \text{S}^- \end{array}$$
 ó una combinación de éstos entre sí o con otros grupos
 coordinantes. En los casos en que tales grupos actúan
 juntos para formar un anillo con el metal, por ejemplo un
 15 anillo de 5 ó 6 miembros, se forma un complejo de tipo que
 lato de estabilidad considerable, y un tal complejo puede
 ser útil en la presente invención.

Los grupos coordinantes pueden introducirse en
 el compuesto orgánico covalente después que éste ha forma-
 do el aducto sobre el substrato, o alternativamente, un
 20 compuesto adecuado que contenga ya un grupo coordinante
 puede formar aducto con el substrato como tal.

Se sabe que ciertos metales forman complejos más
 estables con ciertos tipos de ligando que con otros. Por
 25 tanto, es posible controlar el ritmo de pérdida de iones



metálicos en el curso del tratamiento de un organismo por medio de la presente invención por la selección del ligando. Algunos metales forman complejos más estables con ligandos donadores de S o con ligandos donadores de O que

5 con los ligandos donadores de N que se han descrito arriba. Puede obtenerse un ligando adecuado donador de S haciendo reaccionar un grupo amina primaria con disulfuro de carbono en presencia de etanol para formar un grupo de ácido ditiocarbámico. Por este procedimiento, puede tratarse un

10 compuesto onio como se ha descrito arriba y que contiene un grupo coordinante de amina primaria libre para convertir el ligando previo donante de N en un ligando donador de S. Ejemplos de ligandos donadores de O son el ácido nitrilo-

15 triacético y el ácido 5-amino-salicílico. Los dos compuestos citados pueden protonizarse como se ha descrito arriba para formar compuestos onio adecuados para su unión al substrato por intercambio de ion. El cuadro siguiente ilustra, con referencia a la Tabla Periódica, la tendencia de diversos metales a formar complejos estables con tipos particu-

20 lares de ligando. El metal utilizado en la presente invención puede ser cualquiera de los que se muestran en la Tabla que tenga las propiedades apropiadas para la aplicación de que se trate. Preferiblemente, el metal es un elemento de transición seleccionado de los grupos 1b a 7b inclusive

25 o del grupo 8 de la Tabla Periódica, o bien es un lantánido



o actínido formador de complejos o se selecciona de los grupos 4a y 5a, siendo la identificación de los grupos la utilizada en el cuadro. El mercurio, el estaño y el cobre son metales tóxicos particularmente adecuados para algunas aplicaciones.

5

Clasificación de los elementos capaces de formar complejos de acuerdo con los átomos donadores preferidos.

10

15

20

25

Grupo:	1a	2a	3b	4b	5b	6b	7b	8	8
5	+	+							
	Li	Be							
	+	+							
	Na	Mg							
10		+	+	+	+	+	+	+	Δ
		Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co
		+	+	+	+	+	+	++	Δ++
		Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh
15		+	+	+	+	+	+	++	Δ++
		Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir
20	Lanta- nidos	+	+	+	+	+	+	+	+
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	
	Actí- nidos	+	+	+	+				
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	
25									

+ donador de oxígeno
 ++ donador de halógeno, azufre, oxígeno, o carbono.
 Δ donador de nitrógeno
 * donador de azufre.)



19 JUN. 1975

Clasificación de los elementos capaces de formar complejos, de acuerdo con los átomos donantes preferidos.

Grupo:	8	1b	2b	3a	4a	5a	6a	7a	0
5									
10				+					
			Al						
	$\Delta++$	$\Delta++$	Δ	+	+*				
	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge				
	$\Delta++$	$\Delta++$	$\Delta++$	+	+*	+*			
	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb			
15	$\Delta++$	$\Delta++$	$\Delta++$	++	+*	+*			
	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi			
20	+	+	+	+	+	+	+		
	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
	Bk	Cf							

19 JUN 1975

El metal requerido puede coordinarse con el aducto por inmersión del aducto en una solución de una sal soluble del metal. La solución se agita preferiblemente y se mantiene a una temperatura adecuada dentro del intervalo comprendido entre 10°C y 90°C hasta que se haya completado la coordinación. Preferiblemente, el aducto y la solución se mantienen en contacto durante un tiempo comprendido entre 5 minutos y 30 minutos. La sal del metal es convenientemente la de, por ejemplo, los ácidos sulfúrico, clorhídrico, nítrico o acético. Una vez que se ha completado la reacción, el aducto puede separarse por filtración del líquido remanente, lavarse hasta dejarlo libre de aniones residuales, y secarse.

Las propiedades de los aductos particulares de acuerdo con esta invención pueden controlarse posiblemente por el orden en que se hagan reaccionar los componentes del aducto. Se cree que la unión de un complejo organometálico preformado a un substrato puede proporcionar una estructura más rígida que la unión del metal a una combinación organo-substrato preformada. El número de enlaces coordinados organometálicos formados puede variar, y esto determinará el contenido de metal del complejo.

Una característica de las composiciones proporcionadas por la presente invención es que cuando el metal se separa de las mismas, por ejemplo por lixiviación, los



enlaces coordinados con los que estaba complejado el metal quedan disponibles de nuevo para otros metales. Esto proporciona la posibilidad de regenerar el complejo poniendo en contacto la composición con un medio acuoso que contenga dichos iones metálicos. Si la composición se utiliza en agua, por ejemplo, como componente de un revestimiento anti-ensuciamiento, se considera que esta regeneración podría lograrse elevando artificialmente la concentración de iones metálicos en las proximidades inmediatas del revestimiento.

Se considera que la composición de la invención puede aplicarse para la erradicación de caracoles transmisores de enfermedades o males tratando el hábitat de dichos caracoles con la composición de la invención en forma de partículas, bien sea con un diluyente o sin él. Las composiciones de acuerdo con la invención que tienen un carácter adecuadamente organofílico son particularmente adecuadas para su aplicación a áreas de terreno, dado que existe una tendencia reducida a que una composición sea arrastrada fuera del área de contacto deseada por las aguas de lluvia.

Ejemplos de otras aplicaciones para la utilización de las composiciones de la presente invención son las pinturas anti-ensuciamiento y las pinturas antifúngicas. La presente invención se describirá ahora particular

10 JUN 1975

mente con referencia a los ejemplos que siguen.

Se prepararon los complejos siguientes:

- 1.- Montmorillonita de sodio/Duomeen T protonizado/cobre.
- 2.- Montmorillonita de sodio/Duomeen T protonizado/plomo.
- 5 3.- Montmorillonita de sodio/Duomeen T protonizado/mercurio.
- 4.- Montmorillonita de calcio/Duomeen T protonizado/cobre.
- 5.- Montmorillonita de sodio/Duomeen T no protonizado/cobre.
- 6.- Hectorita de sodio sintética/Duomeen T protonizado/cobre.
- 7.- Montmorillonita de sodio/dietilentriamina no protonizada/cobre.
- 10 8.- Montmorillonita de sodio/dietilentriamina protonizada/cobre.

Las preparaciones se llevaron a cabo como sigue:

- 1.- Se agitaron 17,8 g de montmorillonita de sodio vendida bajo la denominación comercial Volclay (con 10% de humedad) con 382,2 g de agua destilada para obtener una suspensión al 4%, y se calentó después a 50°C.
15 Se dispersaron 5,11 g de una amina asequible bajo la denominación comercial Duomeen T (en forma de pasta) en 94,8 g de agua destilada, y se añadieron 14,2 g de HCl N. La dispersión se calentó a 50°C y se mezcló con la suspensión, agitando continuamente durante 15 minutos, para formar un aducto que contenía 0,79 miliequivalentes de Duomeen/g de Volclay. Se añadió luego una solución de 3,5 g de $\text{Cu SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 85,1 g de agua destilada al aducto de Volclay/Duomeen formado.
20
25 El complejo resultante se lavó luego

19 JUN 1975

con agua destilada hasta quedar exento de cloruros, se secó a 50°C y se molió hasta pasar por un tamiz de 76 micras de abertura de malla.

- 5 2.- La preparación se llevó a cabo como en el Ejemplo 1, excepto que se añadió una solución de 4,7 g de $Pb(NO_3)_2$ en 112,8 g de agua destilada al aducto de Volclay/Duomeen formado, en lugar de la solución de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.
- 10 3.- Se llevó a cabo la preparación como en el Ejemplo 1, excepto que se añadió una solución de 3,8 g $HgCl_2$ en 92,5 g de agua destilada al aducto de Volclay/Duomeen, en lugar de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.
- 15 4.- Se mezclaron 5,56 g de pasta de Duomeen T al 89% con 13,7 ml de HCl N, y se añadieron a la mezcla 133,4 ml de agua para dar una concentración de Duomeen T de aproximadamente 4% en peso. La mezcla resultante se calentó a 50°C para disolver el Duomeen T.

20 20 g de montmorillonita de calcio asequible bajo la denominación comercial Fullers' Earth (Tierra de Batán) Núm. 1, de Laporte Industries Limited, que tenía una capacidad de intercambio de catión de 0,69 miliequivalentes/g, se dispersaron en 480 ml de agua para dar una dispersión que tenía una concentración de aproximadamente 4% en peso. Se calentó esta dispersión a 50°C y la solución del compuesto onio a 50°C se añadió lentamente a ella, con agitación. La dispersión se dejó en reposo durante 15 minutos

25

19 JUN 1975

para asegurarse de que la reacción fuese completa.

La cantidad de Duomeen T fué la requerida para satisfacer la capacidad de intercambio de catión de la arcilla.

- 5 Se disolvieron 3,42 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 82 ml de agua y se calentó a 50°C. La solución se añadió, con agitación, a la dispersión, la cual se dejó luego en reposo durante 15 minutos para asegurarse de que la reacción fuese completa, después de lo cual se filtró y se lavó hasta dejarla exenta de ion cúprico, y la torta de filtración se secó en una estufa a 60°C y se molió hasta pasar por un tamiz de 76 micras de abertura de malla.
- 10
- 5.- La preparación se llevó a cabo como en el Ejemplo 1 excepto que no se añadió el ácido clorhídrico a la dispersión de la pasta de Duomeen T.
- 15
- 6.- La preparación se llevó a cabo como en el Ejemplo 4 excepto que la montmorillonita de calcio se reemplazó por una hectorita sintética en la forma sodio, asequible bajo la denominación comercial de Laponite CP de La
- 20 porte Industries Limited, la cual tenía una capacidad de intercambio de catión de 0,69 miliequivalente/g.
- 7.- Se mezclaron 1,62 g de dietilentriamina con 38,7 ml de agua para dar una concentración de aproximadamente 4% en peso. La mezcla resultante se calentó a 50°C para
- 25 resolver la dietilentriamina. Se dispersaron 22,75 g (20 g



de peso en seco) de Volclay que tenía una capacidad de intercambio de catión de 0,79 miliequivalentes/g en 480 ml de agua, agitando para ello durante 15 minutos, para dar una dispersión que tenía una concentración de aproximadamente 4% en peso. Esta dispersión se calentó a 50°C, y la solución de dietilentriamina a 50°C se añadió lentamente a la misma con agitación. La dispersión se dejó en reposo durante 15 minutos para asegurarse de que la reacción fuese completa.

Se disolvieron 3,92 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 94,0 ml de agua (4% en peso) y se calentaron a 50°C. Esta solución se añadió, con agitación, a la dispersión, la cual se dejó luego en reposo durante 15 minutos para asegurarse de que la reacción fuese completa, y después de ello se filtró y se lavó hasta dejarla exenta de ion cúprico, secándose luego la torta de filtración en una estufa a 60°C, y moliéndose hasta que pudo pasar por un tamiz de 76 micras de abertura de malla.

8.- Esta preparación se llevó a cabo como en el Ejemplo 7 excepto que se añadieron 16,0 ml de HCl N a la solución de dietilentriamina.

Para demostrar que el metal se desprende continuamente de los productos de los Ejemplos 1 a 8 cuando se sumergen en agua, se pusieron en un dedal de Soxhlet 0,2 g de cada producto y se apretaron ligeramente

19 JUN 1975

en el fondo con lana de vidrio.

Los dedales se sumergieron en vasos de precipitados, que contenían 200 ml de agua destilada o de agua de mar, montándolos coaxialmente en el extremo de un eje de agitación vertical, después de lo cual se sometieron a un movimiento de rotación.

Cada 24 horas, durante 10 días, se retiraron los líquidos para su análisis y se reemplazaron por agua de nuevo aporte, destilada o de mar. La cantidad de metal presente en las muestras líquidas se tabula a continuación, en partes por millón. Las abreviaturas que se indican a continuación, utilizadas más adelante en esta memoria, tienen los significados siguientes:

nd	=	no se detectó cantidad alguna
15 Dest.	=	Destilada
DETA	=	Dietilentriamina
Mont.	=	Montmorillonita

20

25



5

10

15

20

25

Día	Ejemplo Nº:	1		2		3	
	Arcilla:	Mont. Na		Mont. Na		Mont. Na	
	Metal:	Cu		Pb		Hg	
	Producto orgánico:	Duomeen T		Duomeen T		Duomeen T	
	Agua	Dest.	Mar	Dest.	Mar	Dest.	Mar
1		0,59	0,1	0,40	0,55		
2		0,66	0,1	0,40	0,55	0,92	0,87
3		0,44	0,08	0,65	0,60		
4		0,59	0,1	0,65	0,35	0,75	0,42
5		0,38	0,1	0,78	0,35		
6		0,28	0,08	0,30	0,30	0,20	0,32
7		0,57	0,08	0,65	0,40		
8		0,52	0,05	0,65	0,50	0,37	0,40
9		0,38	0,08	0,90	0,50		
10		0,42	0,08	0,90	0,50	0,20	0,20



Día	Ejemplo Nº:	4		5		6
	Arcilla	Mont. Ca		Mont. Na		Hectorita de Na Sintética
	Metal:	Cu		Cu		Cu
	Producto orgánico:	Duomeen T		Duomeen T no protonizado		Duomeen T
	Agua	Dest.	Mar	Dest.	Mar	Dest.
1		4,25	0,62	0,10	0,25	0,10
2		3,05	0,30	0,24	0,25	0,20
3		2,45	0,37	0,20	0,20	0,19
4		2,05	0,40	0,22	0,25	0,19
5		1,65	0,30	0,10	0,20	0,18
6		1,55	0,40	0,19	0,20	0,19
7		1,00	0,35	0,38	0,15	0,25
8		0,75	0,12	0,20	0,15	0,12
9		0,55	0,25	0,18	0,17	0,08
10		0,52	nd	0,22	0,15	0,12

25

11.6.75



Día	Ejemplo Nº:	7		8	
	Arcilla:	Mont. Na		Mont. Na	
	Metal:	Cu		Cu	
	Producto orgánico:	DETA no protonizada		DETA	
	Agua	Dest.	Mar	Dest.	Mar
1		0,15	7,12	0,42	13,8
2		0,10	1,00	0,14	1,9
3		0,05	0,12	nd	0,7
4		0,18	0,58	nd	0,29
5		0,10	0,30	nd	0,11
6		0,20	0,08	nd	0,08
7		0,20	0,30	nd	0,08
8		0,20	0,26	nd	0,09
9		0,16	0,42	nd	0,09
10		0,15	0,40	nd	0,08

25

10.6.75

Se determinó la concentración de Duomeen en el producto lixiviado después de un número especificado de días de lixiviación, a fin de comprobar la estabilidad de la formación de aducto sobre la arcilla. Los resultados fueron como sigue, expresándose las concentraciones en partes por millón.

	Día	3	10
10	Ejemplo N°.		
	1 Dest.	10.	2
	Mar.	<1	nd
15	2 Dest.	2	<1
	Mar	nd	nd
	3 Dest.	nd	1
	Mar	nd	nd
20	4 Dest.	6,2	2,6
	Mar	nd	nd
	5 Dest.	<1	1
	Mar	nd	nd
25	6 Dest.	3	<1



1975

Estas cifras ilustran el hecho de que se produce una descomposición relativamente pequeña del aducto después de haber transcurrido los primeros pocos días de lixivación.

5 En el caso de los Ejemplos 7 y 8 en que se utilizó dietilentriamina, no se detectó descomposición alguna del aducto formado a lo largo de los 10 días de los experimentos de lixivación.

10 Para ensayar la toxicidad de las concentraciones de cobre y mercurio del mismo orden que las producidas por la lixivación de los productos de los Ejemplos 1 a 8, se llevaron a cabo los experimentos siguientes. Se consiguieron las concentraciones de los iones metálicos por disolución de una sal del metal que tenga aniones no tóxicos en el agua.

15 9.- Toxicidad frente a Daphnia

20 La Daphnia, al igual que las lapas, es un crustáceo, y los resultados de los niveles de metal tóxico frente a Daphnia son indicativos de niveles que serán tóxicos para otros crustáceos.

25 En estos experimentos, se pusieron cincuenta Daphnias en vasos de precipitados que contenían la concentración requerida de metal preparada en agua del grifo. Se utilizaron también vasos de precipitado testigos que contenían sólo agua del grifo. Se proporcionó a los animales una

19 JUN 1976



suspensión de levadura como alimento. Se anotó el tiempo requerido para cada concentración del metal utilizada para matar el 50% y el 90% de las Daphnias. Las medidas de la concentración del metal se realizaron sobre muestras tomadas desde el comienzo y al final de los experimentos. En las muestras testigo, el número de animales muertos fue cero.

Resultados

Cobre.

10

Concentración en partes por millón	Tiempo medio en horas para la muerte del:	
	50%	90%
1,0	1	2
0,5	1 1/2	3
0,2	22	-
0,1	29	-

15

20

Mercurio

Concentración en partes por millón	Tiempo medio en horas para la muerte del:	
	50%	90%
1,0	4	24
0,5	5	24

25



197

11.- Toxicidad frente al Caracol de Charca,

Especia A (*Lymnea stagnalis*)

Especie B (*Lymnea pereger*)

5 Los resultados de los niveles de toxicidad de los metales en los caracoles son indicativos de los niveles que serán tóxicos para los caracoles portadores de la enfermedad.

10 Se introdujeron cinco caracoles en cada vaso de precipitados experimental que contenía 800 ml de una solución de una sal del metal a la concentración requerida. Se emplearon vasos de precipitados testigo que contenían solamente agua destilada.

15 Se observaron dos estados en la reacción de los caracoles a los metales tóxicos. El primero fue una condición debilitada no observada en los animales testigo, en la que aquéllos se retrajeron en el interior de sus conchas y quedaron separados del fondo del vaso de precipitados sin moverse. Los animales podían permanecer de este modo durante algún tiempo, en cuyo transcurso 20 aquéllos podían responder todavía a una estimulación táctil de sus tentáculos. Cuando ya no se pudo conseguir respuesta alguna, se consideró que el animal había muerto. La mortalidad de los animales testigo era nula.

25



1975

ResultadosCobre.

5	Concentración	Especie de caracoles	Tiempo en horas cuando:	
			8/10 se debi litaron	8/10 murieron
10	0,5 partes por millón	A	2	72
		B	1 1/2	24
10	0,25 partes por millón	A	2	96
		B	2	48

15 12.- Propiedades anti-ensuciamiento de una toxina de acuerdo con la invención constituida por un complejo montmorillonita de sodio/Duomeen T/cobre transformado en aducto a un nivel de 0,79 miliequivalentes/gramo.

20 Se revistieron placas de acero dulce de 254 mm. por 381 mm chorreadas con granalla con tres capas de pintura epoxídica de alquitrán de hulla y dos capas de laca de poliuretano. Mientras que la segunda capa de laca estaba todavía húmeda, se esparció liberalmente la toxina sobre las
25 placas y se dejó permanecer en reposo durante 24 horas. El exceso de toxina se eliminó luego por lavado en agua corrien

11.6.75

- 32 -



te, frotando ligeramente. Se sumergieron las placas en el mar durante seis meses, y pasado dicho período de tiempo se encontró que aquéllas estaban casi totalmente exentas de ensuciamiento.

5 13.- Una formulación de pintura marina que contiene el producto del Ejemplo 1 es como sigue:

	Alloprene R20	= 9,19 (clorocaucho)
	Cereclor 42	= 3,97 (plastificante de parafina clorada)
	Alcohol mineral	= 4,54
10	Xileno	= 34,60
	Toxina	= 46,90
	Negro de humo Veg.	= <u>0,80</u>
		<u>100,00</u>

Alloprene y Cereclor son marcas registradas.

15 La toxina era un complejo de montmorillonita de sodio/Duo
meen T/cobre transformado en aducto a un nivel de 0,79 mi
liequivalentes/gramo. Todos los ingredientes excepto el
negro de humo y la toxina se mezclaron con un agitador de
20 gran velocidad para dar una solución, y los dos ingredien
tes restantes se incorporaron por molienda utilizando un
molino de pinturas.

La presente solicitud, que corresponde a la pre
sentada en Gran Bretaña, el 21 de Mayo de 1.974, bajo el
Nº 22640/74, se acoge a los beneficios del Artículo 51
25 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

11.6.75

19 JUN 1975



REIVINDICACIONES

5 Los puntos de invención propia y nueva que se
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Pa-
tente de Invención en España, por VEINTE años, son los
que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Un procedimiento para tratar un organis-
mo que comprende poner en contacto el organismo con
iones metálicos, caracterizado porque los iones metáli-
cos se derivan de una fuente que comprende un sustrato
orgánico con moléculas orgánicas covalentes unidas al
15 sustrato y que contienen grupos de coordinación y estan-
do los iones metálicos formando complejos con los gru-
pos de coordinación.

 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación
1ª, en el que al menos algunas de las moléculas covalen-
tes están unidas químicamente al sustrato inorgánico.

20 3ª.- Un procedimiento según las reivindicacio-
nes 1ª ó 2ª, en el que una proporción principal de las
moléculas orgánicas covalentes están unidas químicamen-
te al sustrato.

25 4ª.- Un procedimiento según cualquiera de las
reivindicaciones precedentes, en el que el sustrato es



una arcilla mineral que tiene un látice aniónico estratificado basado en capas de tetraedros de SiO_4 unidos.

5 5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 4ª, en el que el sustrato es un mineral de arcilla de bentonita.

6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 5ª, en el que el sustrato es Montmorillonita, de calcio o de sodio.

10 7ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que las moléculas orgánicas covalentes unidas químicamente al sustrato están unidas iónicamente al mismo.

15 8ª.- Un procedimiento según la reivindicación 7ª, en el que sustancialmente la totalidad de las moléculas orgánicas covalentes están unidas iónicamente al sustrato.

20 9ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 7ª ú 8ª, en el que el sustrato tiene una capacidad de intercambio catiónico de al menos 0,50 miliequivalentes/gramo.

10ª.- Un procedimiento según la reivindicación 9ª, en el que el sustrato tiene una capacidad de intercambio catiónico de al menos 0,65 miliequivalentes/gramo.

25 11ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 7ª a 10ª, en la que la capacidad de



cambio catiónico del sustrato está saturada por las moléculas orgánicas covalentes.

5 12ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 7ª a 11ª, en el que las moléculas orgánicas covalentes comprenden cationes ónio.

13ª.- Un procedimiento según la reivindicación 12ª, en el que el compuesto de ónio está basado en el átomo de nitrógeno.

10 14ª.- Un procedimiento según la reivindicación 12ª, en el que las moléculas orgánicas covalentes contienen una cadena de al menos 10 átomos de carbono y son sustancialmente insolubles en agua.

15 15ª.- Un procedimiento según la reivindicación 14ª, en el que la fuente de iones metálicos tiene carácter hidrófobo.

16ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que los grupos de coordinación son tales que dan una mayor estabilidad del complejo con los iones metálicos que la que daría el agua.

20 17ª.- Un procedimiento según la reivindicación 16ª, en el que los grupos de coordinación están basados en el átomo de nitrógeno.

25 18ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el metal es un metal formador de complejo seleccionado de uno cualquiera



de los grupos IB a VIIB inclusive, VIII y VIIIA a 5A.

19ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el metal se encuentra en la forma de un ión tóxico de cobre o mercurio.

5 20ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que los grupos de coordinación de las moléculas orgánicas covalentes están sustancialmente saturados con iones metálicos.

10 21ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que los iones metálicos se ponen en contacto con el organismo que ha de tratarse en un medio de agua en el cual está sumergida la fuente de iones metálicos.

15 22ª.- Un procedimiento según la reivindicación 21ª, en el que el organismo es cualquiera que contribuye al ensuciamiento marino de los cascos de los buques y en el que la fuente de iones metálicos, incorporada en un revestimiento para superficies, se aplica al casco.

20 23ª.- Un procedimiento según la reivindicación 21ª, en el que el organismo es un molusco portador de enfermedad y la fuente de iones metálicos se aplica al habitat, del molusco.

24ª.- UN PROCEDIMIENTO PARA TRATAR ORGANISMOS.

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

19 JUN 1975

Esta Memoria consta de treinta y ocho hojas
escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 19 JUN. 1975
P.A.

Alberro de Elvuru
por Poder

11.6.75 R.R.R.

- 38 -

76