

Docket 729
EX-NL

CONCEDIDA

26 OCT. 1976

439869

PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

FERRO CORPORATION

entidad norteamericana, domiciliada en
One Erieview Plaza, Cleveland, Ohio
44114, U.S.A., relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA REDUCIR LA SUSCEPTI-
LIDAD DE UN MATERIAL POLIMERICO BIODEGRA-
DABLE ORGANICO A LA DEGRADACION POR MICRO
ORGANISMOS"

Inventor: Saul Kaye

Prioridad: Solicitud de patente en U.S.A. n°
495,563 de fecha 8 agosto 1974.

**POOR
QUALITY**

Int. Cl. 2. C01J

MEMORIA DESCRIPTIVA

Antecedentes de la invención

Muchos materiales orgánicos, al quedar expuestos a un ambiente húmedo favorable, bien en el interior bien en el exterior, sufren deterioro, desfiguración, podredumbre, descomposición y similares debido a su susceptibilidad a ataque por muchos microorganismos. Los ejemplos de tales materiales biodegradables orgánicos susceptibles incluyen materiales poliméricos, tanto naturales como sintéticos, la madera, el papel, los textiles, fórmulas conocidas de resinas sintéticas o plásticos, pinturas, pastas, adhesivos, así como lubricantes, jabones, cosméticos y similares

Al fin de proteger tales materiales poliméricos biodegradables orgánicos contra el ataque por microorganismos, la práctica es incorporar en tales materiales agentes biostáticos que tienen la capacidad de impedir o retrasar la multiplicación de los microorganismos perjudiciales. Hay literalmente centenares de diferentes productos químicos que pueden aplicarse a los materiales biodegradables orgánicos susceptibles de los tipos mencionados o incorporarse en los mismos. Ciertos productos químicos biostáticos tienen una actividad de conservación aceptable pero son objeciona-

- bles porque también descoloran, debilitan o de otra forma deterioran los materiales biodegradables orgánicos que deberían beneficiar. Si la actividad de conservación de tales productos químicos biostáticos pudiera retenerse a la vez que se quedara eliminada o apreciablemente reducida su actividad perjudicial, la gama de utilidad de los productos químicos aumentaría enormemente. - - - - -
- 5.

- Se sabe que los fenoles clorados tienen una actividad biostática. No obstante, su uso con materiales del tipo previsto en la presente no ha sido satisfactorio y es sólo un ejemplo de los inconvenientes que acaban de citarse. Los fenoles clorados tienen la fama de descolorar las resinas y plásticos sintéticos. El pentaclorofenol produce un fuerte color amarillo marrón en los materiales celulósicos que se desarrolla al envejecer, exponer a la intemperie o calentar el material celulósico. El pentaclorofenol también provoca una grave pérdida de resistencia a la tracción en tejidos de algodón, lo que se atribuye presumiblemente a la liberación de ClH. Si bien el laurato de pentaclorofenol produce menos degradación de las propiedades mecánicas de los tejidos de algodón que el pentaclorofenol, el laurato también tiene una actividad biostática substancialmente inferior. -
- 10.
- 15.
- 20.

- Por lo tanto, sería un adelanto en la técnica proporcionar un agente biostático para los materiales poliméricos biodegradables orgánicos que no sólo redujera la susceptibilidad de tales materiales al ataque por microorganismos, sino que lo hiciera sin deterioro apreciable de otras propiedades.
- 25.

dades físicas deseables de los materiales, lo que resultaba anteriormente del uso de los fenoles clorados. - - - - -

Resumen de la invención

La finalidad principal de la presente invención es

5. proporcionar un procedimiento para reducir la susceptibilidad de un material polimérico biodegradable orgánico a la degradación por microorganismos, mediante el uso de un agente biostático que comprende un fenol clorado que tenga la deseada combinación de impartir una actividad biostática efectiva

10. a los materiales poliméricos biodegradables orgánicos sin dañar apreciablemente las propiedades físicas deseables que tienen, tales como el color o resistencia. - - - - -

Se ha descubierto que de la clase general consistente en fenoles clorados, y los ésteres de ácido alifático de los fenoles clorados, sorprendentemente sólo un éster de ácido alifático sustituido determinado, a saber, el monoclo

15. roacetato de fenol clorado posee la capacidad de lograr la finalidad indicada; y que incluso ésteres clorados de los fenoles clorados estrechamente relacionados, tales como los

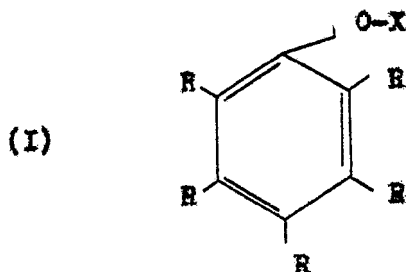
20. dicloro- y tricloroacetatos de fenol clorado no tienen una utilidad similar. - - - - -

Parece ser que es la parte éster de los compuestos utilizados según la presente invención que es tan significan

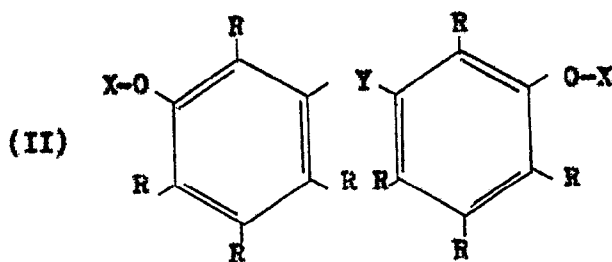
25. temente importante. Si bien el núcleo bencénico de los compuestos debería contener cierta cloración, o sea, al menos un

átomo de cloro, la composición química del resto del compuesto puede ser mucho menos limitada. - - - - -

5. Por lo general, un agente biostático utilizado según la presente invención comprende un fenol esterificado clorado que tiene un grupo éster consistente en: $-CO-CH_2-Cl$. Tales agentes incluyen compuestos de la fórmula: - - - - -



y un diéster en que dos grupos benzoínicos están unidos por ejemplo en: - - - - -



10. donde R es H, CH_3 , o halógeno escogido de entre cloro y bromo, siendo halógeno al menos un R en cada núcleo benzoínico, y donde X es $-CO-CH_2Cl$, e Y es CH_2 , S, u O. El éster fenólico halogenado preferido es el monocloroacetato de pentaclorofenol. - - - - -

Los materiales poliméricos biodegradables orgáni-

cos previstos por la presente invención incluyen los materia-
 les resinosos sintéticos, tales como el cloruro de polivini-
 lo, el alcohol de polivinilo, y las resinas acrílicas y meta-
 crílicas, los elastómeros tales como los copolímeros de esti-
 reno-butadieno, y los materiales celulósicos, tanto en esta-
 do natural como en la madera, como convertidos, como en pa-
 pel o rayón. - - - - -

Se incorpora o se aplica el agente biostático al
 material polimérico orgánico por técnicas convencionales ta-
 les como la molturación, en la que se dispersa el agente
 por todo el material; o por aplicación a partir de un medio
 líquido tal como en el caso de un tejido textil. Por ejemplo,
 el agente puede encontrarse presente en una cantidad de apro-
 ximadamente 0,1% a aproximadamente 5% en peso del material
 polimérico orgánico, si bien cantidades fuera de estos lími-
 tes pueden proporcionar resultados efectivos. - - - - -

Descripción de las realizaciones preferidas

Al contrario de sus compuestos estrechamente rela-
 cionados, tales como el pentaclorofenol y el acetato, diclo-
 roacetato y tricloroacetato de pentaclorofenol, se ha encon-
 trado que el monocloroacetato de fenol clorado posee no sólo
 una actividad biostática sino que tampoco descolora, degrada
 o afecta adversamente de otra forma las propiedades físicas
 deseadas de materiales poliméricos biodegradables orgánicos.
 Si bien algunas de las sales de fenol clorado, tales como el
 acetato de fenol clorado, no descoloran los materiales poli-

méricos orgánicos, tienen también poco o ningún efecto biostático. Al contrario, si bien las otras sales de fenol clorado si tienen propiedades biostáticas, descoloran de manera marcada algunos materiales poliméricos biodegradables orgánicos. La única excepción que se ha descubierto es el monocloroacetato de fenol clorado. - - - - -

5. Además, el mismo monoacetato de fenol clorado solo de la familia de compuestos similares no degrada apreciablemente las propiedades mecánicas de los materiales celulósicos tales como las fibras de algodón. Cuando se tratan materiales celulósicos con el monocloroacetato de fenol clorado, la pérdida de resistencia es mínima en comparación con la pérdida resultante de tratamiento con otros fenoles clorados de los tipos mencionados en la presente. Además hay poca o ninguna descoloración de las fibras por los presentes agentes biostáticos. Otras aplicaciones de los presentes agentes también son posibles. - - - - -

10. En resumen, la reducción de la susceptibilidad de un material polimérico orgánico a la degradación por microorganismos sin deteriorar apreciablemente otras propiedades físicas deseables de dicho material se logra de acuerdo con la presente invención tratando dicho material con una cantidad efectiva de un agente biostático que comprende un fenol esterificado y clorado que tiene un grupo éster consistente en: $-CO-CH_2Cl$. - - - - -

15. Considerando estos aspectos con mayor detalle, la

- naturaleza del material polimérico biodegradable orgánico no es crítica. Muchas resinas a granel, en película o en otra forma por sí mismas no tienen defensas normalmente contra el crecimiento bacteriano en sus superficies. Tales materiales resinosos incluyen, por ejemplo, las resinas sintéticas tales como las resinas polivinílicas por ejemplo el cloruro de polivinilo, el alcohol de polivinilo, el acetato de polivinilo, las distintas resinas acrílicas y resinas metacrílicas, tales como el polimetacrilato; los poliésteres y alquidos; las poliolefinas tales como el polietileno, el polipropileno, y el polisobutileno; los poliuretanos; los elastómeros tales como los copolímeros de estireno-butadieno, y los copolímeros de butadieno-acrilonitrilo; las celulosas tales como metilcelulosa, etilcelulosa; y otras más. Los materiales celulósicos pueden ser naturales por ejemplo en madera, lana, algodón y similares o ser de fabricación sintética por ejemplo en las fibras de rayón de las cuales se forman distintos tejidos, cuerdas, sogas, etc. - - - - -

- Además no es necesario que un material polimérico orgánico tenga forma sólida para quedar expuesto al ataque por bacterias. La pintura líquida por ejemplo contiene materiales poliméricos orgánicos. Las conocidas pinturas de látex a base de agua son especialmente expuestas a ataque por bacteria. Las bacterias, incluso en recipientes cerrados, pueden estropear la pintura y producir un olor y composición fibrosa. Cuando ello tiene lugar la pintura es inútil. - -

Es la combinación del grupo látex monocloroacético

- CO-CH₂Cl con un fenol clorado que produce los compuestos mejorados de la presente invención. Si bien el grupo éster es inalterable, la parte correspondiente al fenol clorado puede adoptar una variedad de formas. Las fórmulas I y II de la sección anterior indican la gama de compuestos que son útiles. Ejemplos específicos incluyen el: 2,4,6 triclorofenolmonocloroacetato; 3 metil, 4 clorofenolmonocloroacetato; 2,2' metilén-bis (4-clorofenolmonocloroacetato); pentacloro fenolmonocloroacetato; 2 bromofenolmonocloroacetato; 2,4 diclorofenolmonocloroacetato; 2,4,5,6 tetraclorofenolmonocloroacetato; 2,3 dimetil 4 clorofenolmonocloroacetato; 2 metil 3,4 diclorofenolmonocloroacetato; 2,2' metilén-bis (3,4,6 triclorofenolmonocloroacetato); 2,2' tiobis (4,6 diclorofenolmonocloroacetato); y similares. - - - - -

15. El método de preparar los presentes agentes biostáticos se conoce en la técnica. Los agentes pueden incorporarse en un material polimérico biodegradable orgánico o aplicarse al mismo por cualquier técnica conveniente. Se puede aplicar un agente a un material resinoso sólido por molturación o calandrado. O puede aplicarse el agente a partir de un medio líquido, por ejemplo de una solución orgánica como solvente mineral o a partir de una emulsión o dispersión acuosa, sumergiendo el material polimérico orgánico en la solución o dispersión; o aplicación de un revestimiento por rodillos, pulverización o cepillado, etc. Como regla general, el agente biostático se halla presente en una cantidad de al menos 0,1% en peso del material polimérico orgánico
- 20.
- 25.

co resinoso para proporcionar un grado deseable del efecto beneficioso, mientras más de aproximadamente un 5% en peso se malgastar el agente. Cantidades fuera de estos límites pueden proporcionar resultados efectivos. - - - - -

5. Los siguientes ejemplos van destinados a ilustrar únicamente la invención y no deben interpretarse como limitativos de las reivindicaciones. Las partes y porcentajes se dan en peso a menos que se indique al contrario. - - - -

Ejemplos 1 a 10

10. Se preparó como sigue una serie de ésteres de pentaclorofenol. Se disolvió una cantidad de pentaclorofenol en xileno en un recipiente de reacción junto con un peso estequiométricamente equivalente de piridina. Se elevó la temperatura aproximadamente a 100°C y se aplicó lentamente gota a gota en el recipiente la cantidad estequiométrica del cloruro ácido apropiado. Se agitó la mezcla durante la adición y aproximadamente durante una hora después de terminar la adición. Se precipitó el clorhidrato de piridina, insoluble en el xileno y se eliminó por filtrado después de enfriamiento. Entonces se evaporó el disolvente a presión reducida dando lugar a la precipitación del producto deseado. Se comprobaron la identidad y pureza del producto por recristalización y determinaciones del punto de fusión o la espectroscopia por infrarrojos cuando se deseaba. Se relacionan en la Tabla A a continuación los ésteres preparados de esta manera. - - - - -
- 15.
- 20.
- 25.

Los ésteres de pentaclorofenol sintetizados como arriba se ha descrito se incorporaron en películas flexibles de cloruro de polivinilo por medio de un molino de laboratorio de dos rodillos. La fórmula de cloruro de polivinilo (PVC) era: - - - - -

5.

		<u>Partes en peso</u>
Material biodegradable orgánico	Cloruro de polivinilo	100
Plastificante primario	Diocilftalato	40
Plastificante secundario	Acete de soja epoxidizada	5
Estabilizante térmico	Dibutil-estaño-bis (iso octiltioglicolato)	2,5
Pigmento	Dióxido de titanio	3
Lubricante	Acido esteárico	0,5

El cloruro de polivinilo utilizado se compró bajo la marca "Geon 102". A esta fórmula se añadió el agente biostático que se ensayaba en las cantidades indicadas en la Tabla A. Después de laminar la fórmula completa durante 10 minutos a 320°F (aprox., 160°C) se retiró de los rodillos del molino una hoja con un espesor de 0,03 pulgada (aprox., 0,76 mm). Se cortaron y se punzonaron de la hoja discos y tiras destinados a las distintas pruebas biológicas descritas más adelante en la presente. Estas pruebas biológicas son procedimientos normalizados desarrollados por las agencias gubernamentales y por distintos fabricantes de productos de cloruro de polivinilo protegido. - - - - -

10.

15.

Para determinar si el agente biostático proporciona un buen rendimiento en condiciones de servicio, se expusieron las películas de cloruro de polivinilo a una variedad de condiciones de uso simuladas antes de someterles a las pruebas biológicas. Estas condiciones incluyeron un lavado en agua corriente durante 24 horas, un envejecimiento acelerado a 158°F (aprox., 70°C) durante 7 días y exposición en un aparato "Weather-o-meter", un dispositivo de exposición normalizado, a una lámpara de arco de carbono y lluvia simulada durante 100 horas. - - - - -

Las pruebas biológicas determinaron 1) la susceptibilidad de la película de cloruro de polivinilo tratada para soportar, tolerar o impedir el crecimiento de distintos hongos (principalmente Aspergillus niger, 2) la susceptibilidad de la película tratada de mancharse cuando se cultiva un actinomiceto Streptoverticillium reticulum, en un medio nutritivo en contacto con la película, 3) la presencia de una zona de inhibición de crecimiento bacteriano junto a la película de cloruro de polivinilo cuando se coloca sobre un agar nutritivo sembrado con el organismo, Staphylococcus aureus, y 4) el crecimiento de una mezcla de cinco hongos, denominados en adelante, sobre muestras de la película después de períodos prolongados de incubación en condiciones húmedas calientes. - - - - -

Para que sea un aditivo útil y práctico para fórmulas resinosas, un agente biostático no debe interferir con la estabilización térmica a menudo se imparte a una fórmula

u otros editivos especiales conocidos. Por lo tanto se expu
so cada fórmula de resina de ensayo a una temperatura de
365°F (aprox., 185°C) durante 2 horas y se retiraron mues-
tras cada 15 minutos para determinar el efecto del agente
5. biostático sobre la estabilidad térmica. Muchos productos
químicos con actividad biostática pueden no mostrar descolo
ración cuando se incorporan primero con otros ingredientes
y se calientan en el molino durante 10 minutos, pero muy
bien pueden producir amarillamiento o color marrón al somer-
10. terse a calor, intemperie o a envejecimiento acelerado, y
por lo tanto no tienen ningún uso práctico en las fórmulas
poliméricas biodegradables orgánicas. Este es el caso, por
ejemplo, del pentaclorofenol así como de algunos de sus é-
teres. El pentaclorofenol mismo, por lo tanto, ha tenido po
ca o ninguna aplicación en la conservación de resinas tales
15. como el cloruro de polivinilo. - - - - -

Al comparar las actividades biostáticas, y el efec
to de los distintos ésteres de fenol sobre la estabilidad
térmica y frente a la intemperie de las películas de cloruro
de polivinilo, no se añadieron los ésteres en concentracio-
20. nes iguales sino en concentraciones estequiométricamente
equivalentes a 0,8 partes de pentaclorofenol en 100 partes
de resina. La Tabla A relaciona los resultados de los ensa-
yos. - - - - -

25.

TABLA A

La actividad biostática y de descoloración de pen-
taclorofenol y ésteres

<u>Ejemplo</u>	<u>Agente</u>	<u>Concen tración phr</u>	<u>Activi dad biostá tica</u>	<u>Descolora frente al calor o la intemperie</u>
1	PCP grado técnico	0,80	si	D
2	PCP 99+% puro	0,80	si	D
3	Acetato de PCP	0,93	no	C
4	Propionato de PCP	0,98	no	C
5	Butirato de PCP	1,01	no	C
6	Laurato de PCP	1,27	no	C
7	3,4 diclorobenzon to de PCP	1,33	no	C
8	Monocloroacetato de PCP	1,03	si	C
9	Dicloroacetato de PCP	1,15	si	D
10	Tricloroacetato de PCP	1,24	si	D

En la Tabla A, "PCP" significa pentaclorofenol; "phr" significa partes en peso de agente por 100 partes de resina de cloruro de polivinilo en la fórmula; "si" significa resistencia a todos los cuatro tipos de prueba biológica anteriormente descritos; "no" significa que no hay resistencia a estos agentes biológicos; "D" significa descoloración después de calentar a 365°F (aprox., 185°C); y "C" significa que no hay descoloración después de calentar a 365°F (aprox., 185°C). Se compró el grado técnico de pentaclorofenol bajo la marca "Dowicide 7".

Se hace hincapié en que el monocloroacetato de

5. pentaclorofenol (Ejemplo 8) no descolora la película de cloruro de polivinilo al calentamiento o en pruebas de intemperie en el laboratorio. No obstante posee una actividad biostática que es bastante parecida a la actividad del pentaclorofenol mismo. Todos los demás ésteres ensayados descoloraron la película si tenían actividad biostática o sino descoloraban la película, dichos otros ésteres mostraban no tener una actividad biostática significativa. - - - - -

Ejemplos 11 a 17

10. El algodón, otras fibras naturales, y algunas fibras sintéticas se deterioran rápidamente bajo el efecto de hongos, cuando quedan expuestas a condiciones húmedas calientes. Los tejidos de algodón o mezclas que contienen algodón por lo tanto requieren un tratamiento con productos químicos preservativos cuando hay la posibilidad de uso en el exterior o de uso en las condiciones en que pueda desarrollarse en moho. Las exigencias existen aún cuando se ha de revestir el tejido con películas poliméricas tales como el cloruro de polivinilo. - - - - -
15. Para valorar la actividad protectora de pentaclorofenol y algunos de sus ésteres, se prepararon soluciones al 1,5% en peso en solventes minerales, y se sumergieron tiras de tejido militar de algodón en estas soluciones durante una hora. Se fulardearon los tejidos y se dejaron secar en aire a temperatura ambiente, después de pesarse para determinar la cantidad de producto químico añadido. Posterior
- 20.
- 25.

- mente, se expusieron las muestras de tejido durante 100 horas en el aparato "Weather-o-meter" utilizando una lámpara de arco de carbono. Entonces se examinaron los tejidos y se averiguaron sus resistencias a la tracción en un aparato universal Dillon, modelo M para determinar si el tratamiento químico provocaba descolorización o degradación de las propiedades mecánicas del tejido. Entonces se contaminaron las muestras con una mezcla de cinco hongos celulolíticos, o sea, Chaetomium globosum, Trichoderma, Penicillium funiculosum, Aspergillus niger, Aspergillus flavus, y se determinó la cantidad de crecimiento de hongos después de cuatro semanas de incubación. La Tabla B da los resultados. - - - - -
- 5.
- 10.

- En la Tabla B, "PCP", "si" y "no" tienen los mismos significados que en la Tabla A. El "color" indicado se basa en una escala en que "0" representa blanco (control) y "10" representa color canela. En la Tabla B existe el mismo fenómeno observado anteriormente o sea, que el éster ácido monocloroacético de pentaclorofenol (Ejemplo 15) provoca la menor descolorización y el menor perjuicio a tejido de algodón de todos los ésteres ensayados y tiene, además, actividad como agente biostático. En cambio, el laurato de pentaclorofenol (Ejemplo 14) que se vende comercialmente como fungicida para tejidos de algodón, produjo el mayor color al envejecimiento a la intemperie así como el mayor efecto de degradación de las propiedades mecánicas (pérdida de resistencia). - - - - -
- 15.
- 20.
- 25.

TABLE B

Pentaclorofenol y ésteres utilizados para
tratar tejido de algodón

<u>Ejemplo</u>	<u>Compuesto</u>	<u>Peso % sobre tejidos</u>	<u>Tejidos sometidos a 100 horas de prueba de intemperie</u>		
			<u>Color</u>	<u>Resistencia a la tracción, % de tejido sin tratar</u>	<u>Resistencia a los hongos (4 sema- nas)</u>
11	Ninguno	0	0	100	no
12	Pentaclorofenol 99+%	1,2	7	47	si
13	Acetato de PCP	1,3	2	79	no
14	Laurato de PCP	1,6	10	34	si
15	Monocloroacetato de PCP	1,2	0	83	si
16	Dicloroacetato de PCP	1,2	3	53	si
17	Tricloroacetato de PCP	1,2	2	64	si

Ejemplo 18

Se obtuvo una muestra de una pintura látex semibri-
llante blanca de un fabricante sin los productos químicos
preservativos que suelen incorporarse. Tales pinturas a base
5. de agua son susceptibles a dos tipos de perjuicio microbio-
lógico si no van protegidas por preservativos. Las bacterias
pueden multiplicarse dentro del bote, provocando el deterio-
ro y los hongos pueden crecer sobre la superficie pintada mis-
ma. -----

- Se añadieron el pentaclorofenol y su éster de monocloroacetato a partes de la pintura en distintas cantidades desde un 0,5% en peso a un 3%. Se molieron las muestras de pintura en un molino de bolas con los aditivos durante 12 horas y entonces se aplicaron a tiras de papel filtrante para proporcionar superficies de prueba para las pruebas microbiológicas. Se expusieron las superficies pintadas a la luz ultravioleta Hanovia Alpine a una distancia de 8 pulgadas (aprox., 203 mm) durante 3 horas a temperatura ambiente. Hubo una diferencia apreciable en el color de las muestras expuestas a la radiación ultravioleta. Las superficies pintadas que contenían pentaclorofenol adquirieron un matiz marrón amarillento, mientras que las superficies que contenían el monocloroéster permanecían blancas.-
- 5.
- 10.
15. Se colocaron ambos juegos de muestras de papel pintado e irradiado sobre superficies de agar de sales minerales y fueron contaminadas por pulverización de una mezcla de esporas de hongos utilizados en los Ejemplos 11 a 17. Se contaminaron de manera parecida papel que no había sido pintado así como papel pintado con la pintura sin tratar y sin proteger. Al cabo de dos semanas de incubación a una temperatura de 28 a 30°C y a una humedad relativa de 85 a 95% se examinaron los papeles. El papel sin pintar y el papel pintado sin proteger habían desarrollado un crecimiento de hongos. Los papeles pintados con una pintura que contenía pentaclorofenol o su éster de ácido monocloroacético desarrollaron sólo de un 5 a un 10% de crecimiento de hongos superficiales. - - - - -
- 20.
- 25.

Ejemplos 19 a 29

- Dado que el éster ácido monocloroacético de pentaclorofenol posee una actividad única y ausencia de perjuicio entre todos los ésteres ensayados, se consideró importante preparar y ensayar los ésteres de ácido monocloroacético de otros fenoles clorados, conocidos como poseedores de actividad de conservación, a fin de ver si se podían observar los mismos fenómenos. Por consiguiente, utilizando el método general de preparación anteriormente descrito, se sintetizaron los ésteres de ácido cloroacético de los siguientes fenoles clorados: p-cloro-m-xilenol; p-cloro-m-cresol; 2,4,6 triclороfenol; 2,2' dihidroxi 4,4' diclorodifenilmetano (diclorofeno). - - - - -
- 5.
- 10.

- El diclorofeno es uno de los compuestos más efectivos y más populares disponibles para la conservación del algodón y otros tejidos. Por lo tanto se emprendió una serie de ensayos para determinar si los ésteres de ácido cloroacético podrían proporcionar alguna ventaja y para comparar la actividad del éster de ácido cloroacético de pentaclorofenol con estos otros fenoles clorados y sus ésteres. - - - - -
- 15.
- 20.

- Por consiguiente, se prepararon soluciones de estos fenoles y sus ésteres en trementina y se remojaron tejidos de algodón en estas soluciones durante 30 minutos, seguido de fulardeado y secado al aire a temperatura ambiente. Se determinó la cantidad de producto químico añadido al tejido por pesaje después de fulardeado y entonces calculando
- 25.

la "adición" en seco. Todos los fenoles se utilizaron a una concentración de 1,5% en peso; se utilizaron sus ésteres en cantidades equivalentes a 1,5% de fenol. - - - - -

Entonces se expusieron los tejidos al aparato

5. "Weather-o-meter" durante 100 horas, se examinaron y se de clasificaron por colores. Entonces se lavaron todas las mue tras en agua corriente durante 24 horas. Se reservó una par te para medir las resistencias a la tracción en un dispositivo universal Dillon modelo M. La parte restante se expuso
10. a hongos celulolíticos durante 2 semanas, bien enterradas en el suelo o bien en incubadoras donde fueron contaminadas con las cinco especies de hongos indicadas anteriormente para los Ejemplos 11 a 17 e incubados durante dos semanas a 30°C. Entonces se sacaron las muestras de tejido, se midió
15. el grado de crecimiento de hongos y se equilibraron todos a una humedad relativa del 50% y a 70°F (apros., 21°C). Enton ces se midieron las resistencias a la tracción de estas mue tras expuestas a los hongos. Se dan los resultados en la Tab la C. - - - - -

20. En la Tabla C "MCA" indica el éster de monocloro- citato; el "grado" de crecimiento de hongos se da en una es cala de 0 a 4 en que "0" representa ausencia de crecimiento y "4" representa un crecimiento de hongos sobre de un 60% a un 100% del área superficial disponible; y el "color" se da
25. en una escala de 0 a 10 descrita para la Tabla B. - - - - -

De los datos presentados en la Tabla C, el resul-

- tado inesperado de la presente invención se vuelve a mostrar. Los ésteres de monocloroacetato de los fenoles clorados provocan mucha menos descoloración del tejido de algodón que los fenoles clorados. Esta mejora de color no está acompañada por cualquier reducción significativa de la actividad biostática. En el caso del pentaclorofenol, el éster monocloroacético ejerce un efecto significativamente inferior de degradación de las propiedades mecánicas del tejido de algodón después de la prueba de intemperie. Y con todos los fenoles, el tejido pierde menos resistencia debido al crecimiento y actividad celulolítica de los hongos cuando está tratado con el éster monocloroacético en comparación de cuando está tratado con el fenol clorado sin esterificar. - - -
- 5.
- 10.

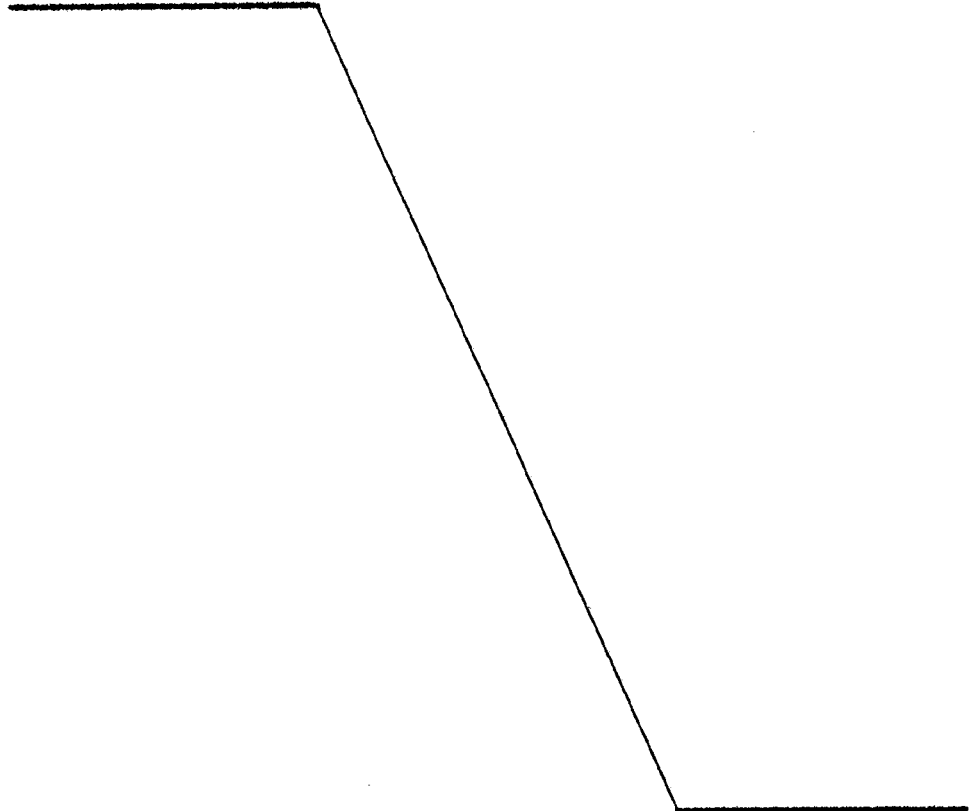


TABLA C

Exposición de tejido de algodón a fenoles clorados y sus ésteres de ácido cloroacético

Exposición a hongos 2 semanas

<u>Ejemplo</u>	<u>Compuesto</u>	<u>Gramos/100 Gramos trementina</u>	<u>Adición %</u>	<u>Color</u>	<u>Resistencia a la tracción % de control</u>	<u>Grado</u>	<u>Resistencia a la tracción % del mismo tratamien- to sin hongos</u>
19	Ninguno	0	0	0	100	4	26
20	Pentaclorofenol	1,5	1,3	7	35	1	63
21	MCA de pentaclo- rofenol	1,9	1,7	2	61	0	88
22	p-cloro-m-cresol	1,5	1,3	6	67	4	20
23	MCA de p-cloro-m- cresol	2,5	2,2	3	57	4	40
24	p-cloro-m-xilenol	1,5	1,3	5	69	3	36
25	MCA de p-cloro-m- xilenol	2,4	2,0	2	52	4	37
26	diclorofeno	1,5	1,3	8	86	3	47
27	di-MCA de dicloro- feno	2,5	2,0	2	81	1	82
28	2,4,6 triclorofenol	1,5	1,3	3	73	4	50
29	MCA de 2,4,6 triclo- rofenol	2,2	1,9	1	62	4	57

Ejemplos 30 a 36

Se remojaron trozos de toallas de papel, aglomerado, y pequeños trozos de madera de pino blanco a temperatura ambiente en las soluciones de trementina relacionados en la Tabla D durante 30 minutos. - - - - -

5.

TABLA D

<u>Ejemplo</u>	<u>Solución de trementina</u>
30	Control, sólo trementina
31	Pentaclorofenol al 1,5%
32	Pentaclorofenol monocloroaceto al 1,9%
33	Diclorofeno al 1,5%
34	Diclorofeno di (monocloroaceto) al 2,5%
35	2,4,6 triclorofenol
36	2,4,6 triclorofenolmonocloroacetato

Se sacaron las muestras durante la noche a temperatura ambiente y luego se expusieron a una luz ultravioleta Hanovia a 8 pulgadas (aprox., 203 mm) por encima de las muestras. En 30 minutos, el material tratado con las soluciones de los Ejemplos 31, 33 y 35 estuvo amarilla, mientras que el material de las otras cuatro muestras todavía seguía blanco. Al final de dos horas de exposición a luz ultravioleta, el material de los Ejemplos 31, 33 y 35 se había vuelto color canela, mientras que el color de los Ejemplos 30.

10.

32, 34 y 36 era sólo ligeramente blancuzco. Después de tres horas de exposición, las muestras tanto de pino como de aglomerado de los Ejemplos 31, 33 y 35 se habían vuelto amarillas y oscuras, mientras que el material de los Ejemplos 5.. 30, 32, 34 y 36 seguían todavía ligeramente blancuzcos. - -

El éster de ácido monocloroacético de pentaclorofenol y de otros fenoles clorados que comprenden los presentes agentes biostáticos han resultado ser menos perjudiciales que el fenol clorado de partida y tener una útil actividad antimicrobiana cuando se incorporan en cierto número de materiales poliméricos biodegradables orgánicos susceptibles. Los usos y aplicaciones antes citados de los presentes agentes biostáticos van destinados a ser únicamente ejemplos. Otras aplicaciones para los agentes incluyen el uso con adhesivos, colas, pegamentos, revestimientos, gomas, cuero, lana, rayón, aceites de corte y de enfriamiento, lonas, toldos, prendas, estructuras de madera, pasta de madera, papel, caucho y similares. Los presentes agentes biostáticos están adaptados de manera única para tratar prendas que contienen materiales biodegradables orgánicos tanto naturales como sintéticos, tales como camisas de caballero tejidas en fibra tanto de algodón como de poliéster. - - - - -

Además de la radiación ultravioleta como la luz solar, hay otras fuerzas físicas que son capaces de degradar materiales poliméricos orgánicos solos o tratados con fenoles clorados. Estas fuerzas incluyen toda clase de irradiación.

5. ción en una amplia gama de longitudes de onda, tales como calor, radiación visible y ultravioleta, y combinaciones de las mismas, tales como tienen lugar durante los procedimientos de intemperie así como otra radiación como rayos X, rayos gamma, etc. Los agentes de la presente invención son útiles para mitigar el perjuicio que puede ser causado por los efectos de tales radiaciones sobre materiales protegidos biológicamente con fenoles clorados. - - - - -

10. Si bien lo que antecede describe varias realizaciones preferidas de la presente invención, queda entendido que la invención puede practicarse de otras muchas formas dentro del alcance de las reivindicaciones siguientes. - - - - -

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - -

15. R E I V I N D I C A C I O N E S

20. 1.- Procedimiento para reducir la susceptibilidad de un material polimérico biodegradable orgánico a la degradación por microorganismos, sin deteriorar apreciablemente otras propiedades físicas deseables de dicho material, caracterizado porque comprende tratar dicho material con una cantidad efectiva de un agente biostático que consiste esencialmente en un fenol esterificado y clorado que tiene un grupo éster consistente en $-CO-CH_2Cl$. - - - - -

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho material polimérico biodegradable incluye una resina sintética. - - - - -

5. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho material polimérico biodegradable es el cloruro de polivinilo. - - - - -

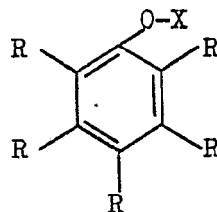
4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho material polimérico biodegradable incluye un material celulósico. - - - - -

10. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho material polimérico biodegradable es el algodón. - - - - -

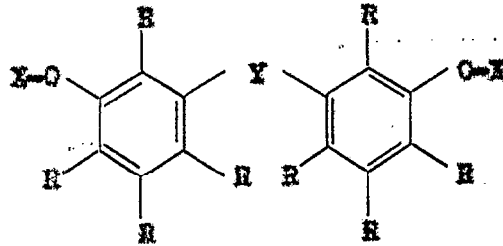
15. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho material polimérico biodegradable es pintura. - - - - -

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho agente biostático está presente en una cantidad de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 5% en peso de dicho material. - - - - -

20. 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se escoge dicho agente biostático de un grupo consistente en - - - - -



VI -----



en que R es H, CH₃ ó halógeno escogido de entre cloro y bry
mo, siendo al menos un R en cada núcleo benzénico halógeno
y en que X es -CO-CH₂Cl, e Y es CH₂, S u O. -----

5.

9.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque dicho agente biostático es el monocloro-
acetato de pentaclorofenol. -----

10.

10.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque dicho material polimérico biodegradable
es una resina sintética y se dispersa dicho agente biostáti-
co dentro de dicha resina. -----

15.

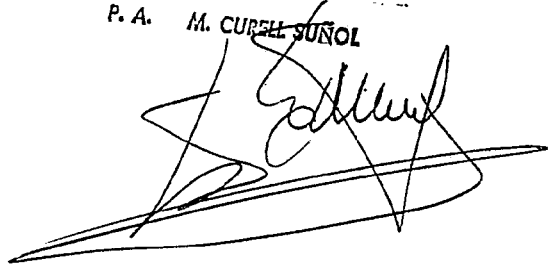
11.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque al tratar dicho material incluye aplicar
dicho agente biostático a dicho material polimérico biode-
gradable a partir de un medio líquido que contiene el agen-
te. -----

12.- "PROCEDIMIENTO PARA REDUCIR LA SUSCEPTIBILI-
DAD DE UN MATERIAL POLIMÉRICO BIODEGRADABLE ORGÁNICO A LA
DEGRADACION POR MICROORGANISMOS". -----

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veintiocho hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

MADRID, 31 JUL. 1975

P. A. M. CURELL SUÑOL

A large, stylized handwritten signature in black ink, appearing to be 'M. Curell Suñol', written over the typed name.