

179481

179481



- 1 -

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña

a la solicitud de

UNA PATENTE DE INVENCION, por veinte años en España

a favor de

HERCULES POWDER COMPANY, residentes en WILMINGTON (Estado de Delaware) EE.UU., 900 Market Street.

por

"PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE UN PRODUCTO INSECTICIDA"

Inventor: Don George Allen Buntin, de nacionalidad norteamericana.

Con prioridad de la solicitud norteamericana n.º 609.027 del 4 de agosto de 1945.

-----oOo-----



Este invento se refiere a una composición insecticida, y más en particular a una composición insecticida que contiene un terpeno policloro bi-cíclico como ingrediente tóxico.

5. Entre los insecticidas tóxicos más comunmente usados se encuentran los productos naturales piretre, rotenona y nicotina. Estos productos naturales tienen la gran desventaja de no poseer una actividad insecticida uniforme. Ya se han probado muchos productos sintéticos como substituyentes para dichos productos naturales, pero en general han resultado deficientes por una u otra razón. No tienen suficiente fuerza exterminadora, así es que hay que usarlos muy concentrados, y hacen daño a la persona que los usa; y si son bastantes tóxicos, resulta que también son tóxicos para otras formas de vida animal diferentes de los insectos dañinos.

10. Según este invento, hemos hallado que las composiciones insecticidas que contienen como ingrediente tóxico un terpeno policloro bi-cíclico, con un contenido de cloro como de 40% a como 75%, poseen un alto grado de actividad insecticida. En vista de la alta fuerza exterminadora de los terpenos policloro bi-cíclicos, las soluciones en extremo diluidas de estas substancias tóxicas conservan bastante eficacia.

15. Los siguientes ejemplos son una ilustración de la preparación de estos terpenos policloro bi-cíclicos, y de la actividad insecticida de las composiciones que los contienen.

20. Ejemplo 1

25. Se puso una parte del producto derivado de alcanfor comercialmente llamado canfeno, disuelto en 5 partes de tetracloruro de carbono, en un frasco clorizador, y se le expuso a irradiación ultravioleta. Se pasó el cloro a la mezcla agitada con una rapidez que permitía el máximo de absorción del cloro. La temperatura se elevó inmediatamente, debido al calor de la reacción, a 82° C., y se redujo gradualmente a medi-

30.



da que avanzaba la clorización hasta que, al final de la clorización (33 horas), la temperatura había bajado a 50° C.

35.

Después de 15 horas de clorización se tomaron muestras cada 3 horas, hasta completarse 7 muestras.

De cada una de estas muestras se separó el tetracloruro de carbono por destilación a presión reducida. En cada caso quedaba un residuo sólido, opaco y ceroso. Se disolvió el residuo en éter de petróleo y se lavó esta mezcla con una solución de bicarbonato de sodio y después con agua, y se la secó sobre sulfato de sodio. Se destiló el éter de petróleo en vacío, y quedó un sólido opaco y ceroso que fué analizado para determinar su cloro.

40.

45.

Las 7 muestras de canfeno clorizado, con diferente contenido de cloro cada una, fueron probadas para hallar su actividad insecticida con las moscas comunes. En este ejemplo y en los siguientes se hicieron las pruebas de actividad insecticida contra la mosca común del siguiente modo, que lo llamamos en esta descripción Método de Campana.

50.

Se metieron en la campana como 100 moscas comunes (mosca domestica), y se atomizó dentro de la campana una cantidad del insecticida sometido a prueba. La cantidad de insecticida en cada caso era igual a la cantidad de insecticida de

55.

Prueba Oficial requerida para una mortalidad de 30 a 55%, y debe estar dentro de los límites de 0.25 a 0.35 cc. Después de rociar el insecticida en la cámara, se pusieron las moscas en una jaula de observación que contenía una borra de algodón mojado de una solución de azúcar concentrada. A las 24 horas se contó el número de moscas muertas y moribundas. Se efectuaron todas las pruebas a 26.7°-32°C., y humedad relativa de 50 - 75%.

60.

La siguiente tabla indica el resultado de los análisis de contenido de cloro y de las pruebas hechas con soluciones



65. al 1% en una base desodorizada, de los siete canfenos policloro mencionados. Los datos son un promedio de una serie de pruebas hechas con cada solución.

PRUEBAS DE CAMPANA CON MOSCAS

70.	clorización horas	% de cloro	% Mortalidad en 24 horas	Diferencia con Insecticida de ensayo oficial.
	15	51.7	87.6	+48
	18	55.55	99.6	+60
	21	58.45	100	+60
	24	61.9	100	+60
75.	27	64.05	100	+60
	30	65.7	100	+60
	33	66.65	100	+60

Ejemplo 2

80. Se clorizó una parte del canfeno comercial disuelto en 5 partes de tetracloruro de carbono siguiendo el método descrito en el ejemplo 1; y después de 30 horas de clorización se aplicó calor externo para mantener una temperatura de reacción de unos 72°C. Se sacaron muestras después de 35 horas de 37 horas y de 39 horas. Se trataron estas muestras, y se probó su actividad insecticida, lo mismo que en el Ejemplo 1. 85. En el presente ejemplo se hicieron las pruebas de actividad insecticida con soluciones al 0.1% de canfeno policloro en una base desodorizada.

PRUEBAS DE CAMPANA CON MOSCAS

90.	clorización Horas	% de Cloro	% Mortalidad en 24 horas	Diferencia con Insecticida de ensayo oficial
	35	67.9	93	+46
	37	69.0	93	+46
	39	71.3	89	+42

Ejemplo 3

95. Se clorizó el canfeno comercial durante 30 horas, como en el Ejemplo 1. Se continuó la clorización por 40 horas más y esta vez se calentó la mezcla de reacción con un chorro delgado de vapor mojado. Se separó el tetracloruro de carbono por destilación en vacío, y se disolvió el residuo aceitoso en éter de petróleo. Se lavó la solución de éter de petróleo 100.



105.

con solución de bicarbonato de sodio, y con agua, y se la secó y el éter de petróleo fué destilado en vacío. El producto era un líquido muy viscoso cuyo contenido de cloro era de 75%. Se probó una solución al 5% de este café policlórico contra las moscas por el método de campana, y a las 24 horas rindió 100% de mortalidad, lo que corresponde a una diferencia de 50 en comparación con insecticidas de ensayo oficial.

Ejemplo 4

110.

Se clorizó el café comercial como en el Ejemplo 1, pero por 9 horas. Al tratar el producto como describe dicho ejemplo, se obtuvo un sólido opaco y ceroso cuyo contenido de cloro era de 40.4%. Una solución de este producto al 5%, en una base desodorizada, rindió en 24 horas una mortalidad de 98%, cuando se la probó contra las moscas comunes por el método de campana, lo cual corresponde a una diferencia de 48 en comparación con la prueba oficial de insecticidas.

115.

Ejemplo 5

120.

Se puso una parte de pinamo disuelto en 5 partes de tetracloruro de carbono, en el frasco clorizador, y se le expuso irradiación ultravioleta. Se pasó el cloro a la mezcla agitada, y se puso en reflujo la solución bajo el calor de la reacción. Al fin de las 22 horas se sacaron muestras periódicamente, hasta completar 4 muestras. Se separó de cada

125.

muestra el tetracloruro de carbono por destilación a presión reducida. Se disolvió el material resultante en éter de petróleo y se lavó esta solución con una solución de bicarbonato de sodio, y con agua, y se la secó; y se separó el solvente. Los productos eran líquidos viscosos amarillos, y se les analizó por contenido de cloro. La siguiente tabla indica el resultado de las pruebas con soluciones al 1% en una base desodorizada, de cada uno de los pinamos policlóricos, en cuanto a su actividad insecticida contra las moscas comunes, por el

130.



método de campana.

135.

PRUEBAS DE CAMPANA CON MOSCAS

<u>clorización Horas</u>	<u>% de Cloro</u>	<u>% Mortalidad en 24 horas</u>	<u>Diferencia con Insectici- da de ensayo oficial</u>
22	57.6	75	+ 23
26	63.1	99	+ 47
30	68.2	100	+ 48
38	71.0	100	+ 48

140.

Ejemplo 6

Se puso en el frasco de clorizar una parte de cloruro de bornillo disuelto en 5 partes de tetracloruro de carbono, y se le expuso a irradiación ultravioleta. Se pasó cloro a la mezcla agitada y se la puso en reflujo bajo el calor de la reacción. Se sacó una muestra a las 8.5 horas de clorización, y otra muestra a las 10 horas de clorización. Se separó el tetracloruro de carbono de cada muestra por destilación a presión reducida. Se disolvió el residuo en éter de petróleo y se lavó esta solución con una solución de bicarbonato de sodio y con agua, y se la secó; y se separó el solvente. Los productos eran sólidos blancos y blandos, y se les analizó por contenido de cloro. La siguiente tabla indica el resultado de las pruebas con soluciones al 1% de estos canfenos policloro en una base desodorizada, en cuanto a su actividad insecticida contra las moscas comunes por el método de campana.

145.

150.

155.

PRUEBAS DE CAMPANA CON MOSCAS

<u>Clorización Horas</u>	<u>% de Cloro</u>	<u>% Mortalidad en 24 horas</u>	<u>Diferencia con Insectici- da de ensayo oficial</u>
8.5	57.6	98	+ 46
10.0	65.9	100	+ 48

160.

Ejemplo 7

Se probó la actividad insecticida de un canfeno policloro que contenía 67.15% de cloro, preparado clorizando el canfeno, contra cucarachas adultas alemanas. Para esta prueba se pusieron en jaulas 10 a 15 cucarachas y se las roció con soluciones del insecticida en una base desodorizada. Los

165.



resultados de estas pruebas se verán en la siguiente tabla.

170.	<u>Concentración de la solución</u>	<u>% Medio de Muertos en 24 horas m</u>	<u>Diferencia con Insecticida de ensayo oficial</u>
	1%	72.5	+21.5
	2%	98.0	+47.0
	2,5%	100.0	+49.0

175. Ejemplo 8

Se probó la actividad insecticida de un canfeno policloro que contenía 58.08% de cloro, preparado clorizando cloruro de bornillo, contra larvas de mosquito (*Aedes segypti*). Para efectuar esta prueba se agregó una solución del insecticida en acetona a 100 ml. de agua del caño, en un frasco de pruebas, en tal cantidad que se obtuvo una dilución de 1 parte de insecticida para 200.000 partes de agua. Se pusieron 10 a 15 larvas y se calcularon las larvas muertas a las 24 horas, y la mortalidad en 24 horas, por porcentajes. Para comparación se hicieron pruebas semejantes con agua del caño sola, y con agua del caño que contenía acetona en igual cantidad que la solución del insecticida. El resultado fué como sigue:

180.	<u>Solución</u>	<u>% Mortalidad en 24 horas</u>
	Agua del caño	0%
	Agua del caño + acetona	3%
	Agua del caño + acetona + Canfeno policloro	100%

185. Ejemplo 9

Se probó una combinación de canfeno policloro que contenía 67.1% cloro, y tio-ciano-acetato iso-bornillo, contra larva de mosquitos (*Aedes aegypti* y *Anopheles quadrimaculatus*), lo mismo que en el ejemplo 8. La mezcla, que contenía 0.053% de tio-ciano-acetato iso-bornillo y 0.017% de canfeno policloro, rindió 100% de mortalidad en 24 horas.

190. Ejemplo 10

Se trataron muestras de tapices para muebles con una solución de canfeno policloro que contenía 67.3% de cloro, y

200.



205. se usó una cantidad de 0.8% del canfeno policloro, respecto del peso del tejido. Después se expusieron muestras del tejido, tratadas y no tratadas, a los ataques de tres clases de insectos conocidos, destructores de tejidos, a saber, el antreno negro de las alfombras, la polilla del paño y el antreno de los tapices para muebles. El resultado de las pruebas se encuentran en la siguiente tabla:

210.

<u>Muestra</u>	<u>Extensión del daño</u>	<u>% de Sobre- viviencia</u>	<u>Residuos de tamiz - mg.</u>
<u>Antreno negro de Alfombra</u>			
Tejido tratado	Nada	25	1
Tejido no tratado	Severo	100	37
<u>Polilla del Paño</u>			
Tejido tratado	Nada	5	0
Tejido no tratado	Severo	60	15
<u>Antreno de tapices</u>			
Tejido tratado	Nada	5	1
Tejido no tratado	Severo	80	18

220.

Ejemplo 11

225.

Se saturó de cloruro de hidrógeno una muestra de alfa-pineno a 0° C., y después se la clorizó sin solvente, bajo la acción de la irradiación ultravioleta, por 35 horas. El máximo de temperatura alcanzado durante la clorización fue de 109° C. El canfeno policloro producido de este modo era un líquido viscoso amarillo que contenía 68.9% de cloro. Cuando se le probó contra las moscas comunes por el método de campana una solución al 0.1% en una base desodorizada, de este canfeno policloro, rindió en 24 horas 68.9% de mortalidad, que corresponde a -19 en comparación con insecticidas de ensayo oficial.

230.

Ejemplo 12

235.

Se probó la actividad insecticida de una solución en una base desodorizada, de 90% tio-cianoacetato de isobornilo y 10% de canfeno policloro que contenía 70.45% de cloro, contra las moscas, por el método oficial Pect-Grady. El siguiente es el resultado de las pruebas:



240.	Conc. de la Sol. en base desodorizada	Desmayo en 10 minutos	% Muertas en 24 horas	Dif. con Inst. de Ensayo Oficial
	1.0%	99	77.1	+29.3
	1.5%	100	93.5	+45.7
	2.0%	100	94.1	+46.3
245.	2.5%	100	95.6	+47.8

Ejemplo 13

Se agregaron variadas cantidades de pinamo policloro que contenía 68.8% de cloro, a una solución con base de aceite de tipo doméstico, que contenía un total de 100 mgs. de piretrinas por 100 mls., y se probó la solución contra las moscas por el método de campana. El resultado fué como sigue:

250.	% Pinamo policloro en la Solución de Piretrina	% Mortalidad en 24 horas	Dif. con Insecticida de ensayo oficial.
	0%	35.3	0
	0.2	54.8	+18.5
	0.5	85.8	+49.5
255.	0.8	94.0	+57.7

Ejemplo 14

Se probó la actividad insecticida de un canfeno policloro que contenía 67.3% de cloro, contra el chinche doméstico. Se roció en esta prueba una cantidad de 0.25 ml. de solución del insecticida en una base desodorizada, sobre unos 60 chinches, y se contó el número de muertes a las 24 horas y a las 48 heras. El resultado está contenido en la siguiente tabla:

260.	24 Horas			48 Horas	
265.	Conc. de solución	% Mortalidad	Dif. con Insecticida de ensayo oficial	% Mortalidad	Dif. con Inst. da. ensayo of.
	3%	36	+8	85	+16
270.	5%	52	+8	94	+25

Ejemplo 15

Se probó la actividad insecticida de un polvo mojable de un canfeno policloro (66% de cloro), contra insectos de plantas agrícolas. El polvo contenía 74.5% arcilla inerte, 0.5% de dioctil-sulfosuccinato sódico, y 25% de canfeno policloro. Se preparó el polvo agregando una solución del canfeno policloro en acetona y al agente mojante a una mezcla

275.



280.

rala de arcilla inerte y acetona; dejando secarse toda esta mezcla, y pulverizando el residuo seco. Se aplicó este polvo mojable, como rocío con contenido de 0.125% de canfeno policloro, al chinche adulto de la calabaza, al escarabajo listado del pepinillo, y al escarabajo de 12 manchas del pepinillo, en el laboratorio. A las 24 horas se vió que la mortalidad del chinche de la calabaza era de 75%, y de ambas especies de escarabajos. de 100%.

285.

En un experimento en el campo se aplicó el polvo mojable como rocío que contenía 0.75% canfeno policloro, a una siembra de patatas (papas), a razón de 200 galones por acre. Después del tratamiento, la población del insecto saltador de la patata se redujo, en las parcelas tratadas, a un quinto de la población de las parcelas no tratadas o de comparación.

290.

Podrá usarse cualquier terpeno policloro bi-cíclico que tenga como 40% a 75% de cloro, como ingrediente tóxico de las composiciones insecticidas de este invento. Entre los terpenos clorizados bi-cíclicos útiles se encuentran: los canfenos policloro preparados clorizando canfeno, hádrocloruro de canfeno e iso-canfeno; pinamos policloro preparados clorizando pinamo e hidrocloreuro de pineno, y los canfenos policloro preparados por clorización de compuestos tales como canfeno, pinemo, cloruro de bornillo y cloruro de iso-bornillo. También son útiles para este invento los fenchenos clorizados.

295.

300.

Se preparan los terpenos policloro bi-cíclicos clorizando cualquier terpeno bi-cíclico. Puede hacerse la clorización del terpeno bi-cíclico en presencia o ausencia de solvente. Se mantienen temperaturas más bajas durante la clorización cuando se usan solventes; pero en algunos casos podrá preferirse usar alta temperatura para obtener el grado deseado de clorización. Son buenos solventes para clorizar, cloroformo, tetracloruro de carbono, penta-cloro-etano, etc. Si se desea, podrá usarse

305.



310.

catalizador de clorización. La irradiación ultravioleta es muy eficaz.

315.

Los terpenos clorizados bi-cíclicos de este invento deben contener de como 40 a 75%, o preferiblemente de como 60 a 72% de cloro. Como se ha visto en los ejemplos, los terpenos policloro bi-cíclicos cuyo contenido de cloro está en la escala preferida, poseen gran actividad insecticida aun en soluciones tan diluidas como las de 0.1%. Los terpenos clorizados bi-cíclicos que contienen menos de 40% de cloro son tan inactivos, que no valen nada como insecticidas. En efecto, ciertos compuestos, como el cloruro de bornilo, carecen de todo grado apreciable de actividad insecticida. Lo mismo se dice de los terpenos policloro bi-cíclicos que contienen más de 75% de cloro, pues la actividad insecticida decrece mucho al llegar el contenido de cloro a este punto.

320.

325.

Pueden prepararse las composiciones insecticidas de este invento mezclando el terpeno policloro bi-cíclico con cualquier tipo apropiado de diluyente. Si se desea un insecticida líquido de rociar, podrá disolverse el terpeno policloro bi-cíclico en cualquier solvente adecuado, como kerosinas o una base desodorizada; o se le podrá dispersar en agua para formar dispersiones acuosas de rociar. Pueden prepararse polvos insecticidas mezclando el terpeno policloro bi-cíclico con un portador o diluyente apropiado, como polvo de carbón, kieselguhr, bentonita, pirofilita, etc.

330.

335.

Para muchos propósitos se prefiere usar los terpenos policloro bi-cíclicos combinados con otros insecticidas. Muchos insecticidas poseen una acción de desmayo muy eficiente en soluciones relativamente diluidas; pero habrá que usar mayor concentración para lograr el efecto mortal deseado. En vista de la gran potencia exterminadora que poseen los terpenos policloro bi-cíclicos, pueden agregarse estos compuestos

340.



345. a dichos insecticidas, a fin de poder usar soluciones mucho más diluidas de lo que sería posible de otro modo. Entre los insecticidas que pueden combinarse con terpenos policloro bi-cíclicos podemos mencionar la rotenona, piretro y los tiocianatos orgánicos, como los alcohol-tiocianatos, tiociano-étares, como beta-butoxi-beta'-tiociano-etil éter, y los terpenos tio-ciano-acilatos, como tio-ciano-acetato de isobornilo, tio-ciano-acetato de fenchilo y alpha-tio-ciano-propionato de isobornilo.

350. Como puede verse en los ejemplos que preceden, los terpenos policloro bi-cíclicos poseen una actividad insecticida en extremo alta, aun en soluciones hasta de 0.1%, y rinden mortalidad hasta de 100% cuando se les aplica contra las moscas comunes. Así, las composiciones insecticidas de este invento pueden contener cualquier proporción de terpeno policloro bi-cíclico que sea eficaz contra los insectos a que se aplique para matarlos. Para uso como líquido de rociar contra las moscas comunes, estos compuestos son eficaces en soluciones tan diluidas como de 0.1% en una base desodorizada, aunque como insecticidas domésticas en general pueden usarse concentraciones hasta de 1 a 2%. Sin embargo, hay muchos tipos de insectos que requieren insecticidas con concentraciones mucho más altas.

355. Las composiciones insecticidas de este invento son útiles para combatir moscas, mosquitos, cucarachas, polillas, antrenos de alfombra, chinches, etc.

NOTA

360. En resumen: La Patente de Invención que se solicita, recaerá sobre las reivindicaciones siguientes:

365. 1.- Procedimiento de fabricación de un producto insecticida, caracterizado porque se emplea un terpeno policloro bi-cíclico que contiene de como 40% a como 75% de cloro y un di-



luyente.

375.

2*.- Procedimiento de fabricación de un producto insecticida, caracterizado porque el terpeno policloro bi-cíclico es un canfeno policloro, o un pinamo policloro, o un canfeno policloro.

380.

3*.- Procedimiento de fabricación de un producto insecticida, caracterizado porque el contenido de cloro, del terpeno policloro bi-cíclico es de como 60% a como 72%.

385.

4*.- Procedimiento de fabricación de un producto insecticida, caracterizado porque entre los terpenos clorizados bi-cíclicos útiles se encuentran: los canfenos policloro preparados clorizando canfeno, hidrocioruro de canfeno e iso-canfeno; pinamos policloro preparados clorizando pinamo e hidrocioruro de pinamo, y los canfenos policloro preparados por clorización de compuestos tales como canfeno, pinemo, cloruro de bornillo y cloruro de iso-bornillo. También son útiles para este invento los fenchemos clorizados.

390.

5*.- Procedimiento de fabricación de un producto insecticida, caracterizado porque se preparan los terpenos policloro bi-cíclicos clorizando cualquier terpeno bi-cíclico. Puede hacerse la clorización del terpeno bi-cíclico en presencia o ausencia de solvente. Se mantienen temperaturas más bajas durante la clorización cuando se usan solventes; pero en algunos casos podrá preferirse usar alta temperatura.

400.

6*.- Procedimiento de fabricación de un producto insecticida, caracterizado porque pueden prepararse las composiciones insecticidas mezclando el terpeno policloro bi-cíclico con cualquier tipo apropiado de diluyente. Si se desea un insecticida líquido de rociar, podrá disolverse el terpeno policloro bi-cíclico en cualquier solvente adecuado, como kerosinas o una base desodorizada; o se le podrá dispersar en agua para formar dispersiones acuosas de rociar. Pueden pre-

405.

410.

179481

- 14 -



pararse polvos insecticidas mezclando el terpeno policloro bi-cíclico con un portador o diluyente apropiado, como polvo de carbón, kieselguhr, bentonita, pirofilita, etc.

7*.- Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE UN PRODUCTO INSECTICIDA".

Todo conforme queda descrito en la presente memoria, que consta de catorce páginas escrita a máquina.

Madrid, 28 de agosto de 1947

ALFONSO UNGRIA.

415.

480.