

H/V.



263514

- 1 -

## *Memoria Descriptiva*

*para*

una Patente de Invención,  
por veinte años en España

*a favor de*

Cooper, Mc Dougall & Robertson Limited

- sociedad británica -

*residente en*

Berkhamsted (Hertfordshire) - Inglaterra -

*por:*

» PROCEDIMIENTO PARA APLICAR UN COMPUESTO A UN MATERIAL FIBROSO  
PARA FINES DE EMPAQUETADO »

---

Prioridad: Sol. patente británica Nº 43552 del 22 - 12 - 1959, y  
Sol. patente británica Nº 38133 del 7 - 11 - 1960.

---

INVENTOR: D. James Peter Brooke; de nacionalidad británica.

---



2.-

2  
263514

5 El uso de hojas de material fibroso para el empaquetado de productos perecederos que tienen larga vida en los estantes, ha aumentado durante los últimos años. Con materiales fibrosos, es necesario proteger de los insectos a los productos perecederos. La presencia de éstos en los productos causa pérdida y deterioración del producto y pérdida de prestigio para el fabricante, que se ha visto obligado a utilizar costosos envases metálicos, particularmente para mercancías destinadas para las partes del mundo tropicales y subtropicales. Generalmente los insectos entran en los embalajes por las solapas en cada extremo, aunque algunos pasan perforando el papel; tribolium spp. y sphestia spp. son ejemplos de los primeros y tenebroides mauritanicus de los últimos.

10  
15 Continúan muchas investigaciones en un esfuerzo para proteger a los productos perecederos. El tratamiento del material fibroso con sustancias que son tóxicas o repelentes o ambas cosas para los insectos, dan esperanza de algún éxito.

20 Las piretrinas solas o en combinación con sinérgicos, formuladas en emulsiones o soluciones de aceite y aplicadas en una película no han sido eficaces, posiblemente a causa de la naturaleza absorbente del material fibroso, de modo que solo una pequeña cantidad del depósito puede estar disponible para afectar a los insectos que se mueven sobre la superficie; además, la penetración en el material fibroso por el insecticida puede contaminar al producto. Han sido usados bar-



3.-

263514

nices al alcohol similares a los usados en la industria de los revestimientos del papel y conteniendo piretrinas sinergizadas, pero solo con ligero éxito. Similarmente, cuando el insecticida ha sido incorporado en resinas termoplásticas, tal como cumarona-indena o en rosina o rosina calcificada, las películas resultantes han tenido poco efecto.

Se ha hallado ahora que muchos de los inconvenientes arriba mencionados han sido vencidos utilizando como sustancia formadora de película una sal que es escasamente soluble en agua y está formada de una o más aminas de alto peso molecular y uno o más ácidos hidrofílicos, coloidales, polímeros.

Según el presente invento, en un aspecto se provee un compuesto adecuado para aplicación a materiales fibrosos y que contiene una sal que es escasamente soluble en agua y está formada de una o más aminas de alto peso molecular y uno o más ácidos hidrofílicos, coloidales, polímeros y un insecticida compatible, como se definirá más abajo.

Según el presente invento, en otro aspecto, se ha previsto un material fibroso revestido con dicho compuesto.

Son ejemplos de material fibroso utilizado para el embalaje de productos perecederos, papel, cartón y kraft laminado. Son ejemplos de productos perecederos los cereales, frutos secos, chocolate y tabaco.

El término "insecticida compatible" se usa



4.-

263514

en esta memoria descriptiva para designar a un insecticida que tiene baja toxicidad para los mamíferos y es compatible con el producto perecedero. Son ejemplos de insecticidas compatibles las piretrinas, aletrina y  $\alpha$ -naftil-N-metilcarbamato, tanto so-  
5 los o en combinación con uno o más sinérgicos y O,O-dimetil-S-(1,1-dicarbetoxi)etil)-fosforoditioato. (Los últimos dos compuestos son conocidos por los nombres comunes respectivamente de "sevin" y "malathion"). Los sinérgicos para piretrinas, ale-  
trina y  $\alpha$ -naftil-N-metilcarbamato son,  $\alpha$ -[2-(2-butoxi)etoxi]  
10 etoxi]-4,5-metilendioxi-2-propiltolueno, 1-metil-2-(3,4-metilendioxi)fenil) etil octil sulfóxido, 2-(3,4-metilendioxi)fenil)-3,6,9-trioxaundecano y 3,4 metilendioxi)benzaldoxima-N-aliléter; otro sinérgico para piretrinas es ester de ácido  $\alpha$ -[2-(butoxi)etoxi]-4,5-metilendioxi-benzóico. (Estos  
15 sinérgicos se conocen respectivamente por los nombres comunes "piperonil butóxido", "sulfóxido", "sesamex" "bursin" y "bucarpolate"). Los insecticidas preferidos son piretrinas, tanto solas como en combinación con sinérgicos.

Las películas son ála y rápidamente eficaces como insecticidas. Mantienen su eficacia durante muchos meses. Generalmente son transparentes y no afectan a la tinta de imprenta que pueda haber sobre el material fibroso.

Según el presente invento en otro aspecto, dicho compuesto puede prepararse por dispersión del insecticida en una solución de dicha sal en un sistema disolvente  
25 orgánico. Son sistemas disolventes adecuados, en partes por



5.-

263514

volumen:

- 5
- (i) alcoholes metilados industriales (90 partes) con agua (10 partes);
- (ii) alcohol isopropílico (90 partes) con agua (10 partes);
- (iii) acetona (75 partes) con agua (25 partes);
- (iv) acetona (50 partes) con agua (50 partes);
- (v) alcohol isopropílico (50 partes) con agua (50 partes); y
- 10 (vi) etilmetilcetona (92 partes) con agua (8 partes).

15 Las soluciones alcohólicas son los sistemas disolventes preferidos a causa de su baratura y la falta del peligro de toxicidad. El disolvente es preferentemente agitado con un agitador de alta velocidad y un polvo de la sal se esparce sobre la superficie. Cuando la solución es homogénea, se añade el insecticida y el sistema se agita hasta que sea uniforme.

20 Según el presente invento en otro aspecto ulterior, dicho compuesto se aplica a material fibroso y se evapora. Puede utilizarse en general para aplicar el compuesto cualesquiera de las máquinas normalmente usadas para aplicar revestimientos de barniz o soluciones a materiales fibrosos. Los materiales revestidos pueden ser desecados por cualesquiera de los procedimientos normales de desecación, por ejemplo, pasando a través de una cámara calentada, por calefacción

25



6.-

263514

infra-roja o por un soplador de aire caliente.

La solubilidad en sistemas orgánicos disolventes de la sal que es escasamente soluble en agua, depende en gran extensión del grupo de amina; éste puede derivarse de una amina primaria, secundaria o terciaria y puede contener entre nueve y veinticuatro átomos de carbono. Preferentemente se deriva de una alquilamina y contiene entre doce y quince átomos de carbono.

La viscosidad de las soluciones en sistemas disolventes orgánicos de la sal, que es escasamente soluble en agua, depende en gran extensión del grado de polimerización del grupo ácido polimérico. Hay considerable latitud en el grado de polimerización, que puede variarse por el método de preparación del ácido.

Ejemplos del ácido son los ácidos algínico, celulosa-glicólico y tragacántico y polímeros carboxi-vinílicos. (Un ejemplo de un polímero carboxi-vinílico es el comercialmente disponible bajo el nombre de "Carbopol". Las sales formadas de una amina y ácido algínico están disponibles comercialmente bajo el nombre de "alginatos de amina").

Los compuestos que contienen hasta 10% de partes de peso de la sal que es escasamente soluble en agua y hasta 20% de partes de peso del insecticida compatible son especialmente satisfactorias. Con cantidades crecientes de sal, los compuestos se hacen muy viscosos y son difíciles de aplicar como revestimientos. Con preferencia la concentración de sal de-



7.-

263514

bería estar entre 4% y 6% de partes de peso y el insecticida entre 4% y 12% de partes de peso.

5 La película puede ser homogénea, o parte o todo el insecticida puede ser dispersado en la misma, dependiendo de las proporciones relativas de la sal que es escasamente soluble en agua y del insecticida compatible. Se ha hallado que parte del insecticida puede ser absorbido en el material fibroso y puede entonces retornar a la superficie de la película.

10 La superficie del material fibroso debería ser relativamente no absorbente. Si fuese necesario, la absorbencia de la superficie se reduce por emplastecido antes de revestirse el material con el compuesto. Los procedimientos de tratamientos de emplastecido que han demostrado ser satisfactorios son: almidón, mezcla de almidón/alginato sódico, carboximetil-celulosa y caseína.

15 Los compuestos pueden aplicarse a la mayoría de los materiales fibrosos impresos. Sin embargo, algunos de los compuestos reblandecen las tintas de imprenta y emborronan. Por ejemplo, los compuestos conteniendo piretrinas sinergizadas con  $\alpha$ -[2-(2-butoxi)etoxi]-4,5-metilendioxi-2-propiltolueno reblandecen a las tintas litográficas basadas en resinas alquídicas, en grados variables; con tal compuesto es preferible emplear tintas basadas en resinas epoxi. Además, 20 la impresión realizada por el procedimiento de trabajo empleando tintas con alcohol como disolvente, hasta ahora no ha mos-



8.-

263514

trado ninguna tendencia a reblandecerse bajo las condiciones del revestimiento cuando se ha permitido que se seque la tinta antes de aplicarse el revestimiento.

5 Algunos insecticidas compatibles están altamente coloreados, por ejemplo lo están algunos extractos de piretrum. Los insecticidas preferidos son aquellos incoloros o aquellos de los que el color ha sido parcial o totalmente suprimido.

10 El insecticida en el compuesto puede ser afectado por condiciones atmosféricas. En tales circunstancias es necesario proteger al compuesto o al material fibroso revestido. Por ejemplo, las piretrinas se degradan por la luz solar, y los compuestos conteniéndolas deberían someterse a exposición mínima.

15 Los compuestos normalmente se aplican por capas para dar depósitos dependientes de la eficacia del insecticida. Por ejemplo, cuando no son sinergizadas, las piretrinas y la aletrina se aplican a razón de cantidades entre 5 mg. y 25 mg. por pie cuadrado,  $\alpha$ -naftil-N-metilcarbamato entre 5 mg. y 150 mg. por pie cuadrado y O,O-dimetil-S-(1,2-dicarbeto-  
20 xietil)-fosforoditioato entre 5 mg. y 150 mg. por pie cuadrado. Cuando el insecticida está en combinación con uno o más sinérgicos, la cantidad del insecticida puede ser reducida. Por ejemplo, cuando se sinergiza con  $\alpha$ -[2-(2-butoxi)etoxi]-4,5-metilendioxi-2-propiltolueno, las piretrinas y la aletrina se aplican entre 5 mg. y 20 mg. por pie cuadrado, con



9.-

263514

el tolueno entre 10 mg. y 200 mg. por pie cuadrado, y a-naftil-N-metilcarbamato entre 5 mg. y 150 mg. por pie cuadrado con el tolueno entre 5 mg. y 250 mg. por pie cuadrado.

El presente invento se ilustra por los siguientes ejemplos;

#### Ejemplo 1

El alginato de amina, que está comercialmente disponible bajo el número de referencia "P.846" (4.4 g.) fué esparcido sobre la superficie de una mezcla (87.3 g.) de alcoholes metilados industriales (90 partes por volumen) y agua (10 partes por volumen) y fué disuelto por medio de un agitador de alta velocidad. Cuando la solución fué homogénea, se añadió una mezcla (8.3 g.) conteniendo una piretrina (7.6% por peso) y a-[2-(butoxi)etoxi]-4,5-metilendioxi-2-propiltolueno (76% por peso), y se continuó la agitación hasta que la mezcla fué uniforme.

#### Ejemplo 2

Se prepararon compuestos similares a los preparados en el ejemplo 1 de una manera análoga y contuvieron una mezcla (4.4 u 8.8 g.) de una piretrina y a-[2-(2-butoxi)etoxi]-4,5-metilendioxi-2-propiltolueno en las siguientes respectivas proporciones por peso:

(i) 7.5% y 75%

(ii) 12.3% y 61.6%; y

(iii) 18% y 44%.



10.-

263514

Ejemplo 3

Un compuesto conteniendo el alginato de amina P.846 (4.0 g.) alcohol isopropílico (90 partes por volumen), agua (10 partes por volumen) y a-naftil-N-metilcarbamato (3.8 g.) fué preparado de una manera análoga al ejemplo 1.

Ejemplo 4

Un compuesto similar al preparado en el ejemplo 3 fué preparado de una manera análoga y contuvo a-naftil-N-metilcarbamato (1.9 g.) y a-[2-(2-butoxi)etoxi]-4,5-metilendioxi-2-propiltolueno (1.9 g.).

Ejemplo 5

Un compuesto conteniendo el alginato de amina P.846 (4.4 g.), isopropilalcohol/agua (86.8 g.) y O,O -dimetil-S-(1, 2 dicarbatoxi)etil fosforoditicoato (8.8 g.) se preparó de una manera análoga a la preparada en el ejemplo 3.

Ejemplo 6

Un compuesto similar al preparado en el ejemplo 5, fué preparado de una manera análoga y contuvo una mezcla (8.8 g.) de alstrina (1 parte por peso) y a-[2-(2-butoxi)etoxi]-4,5-metilendioxi-2-propiltolueno (5 partes por peso).

Ejemplo 7

Glicolato de celulosa sódico (5.0 g.) que está disponible comercialmente bajo el nombre de "Gourlose F 300", se disolvió en agua caliente (125 ml.). Se añadió ácido 1-N-clorhídrico hasta que el pH de la solución fué 2.5. Una alqui-



263514

5 lamina primaria que contiene entre 12 y 15 átomos de carbono y está comercialmente disponible bajo el nombre de "Primene 81 R" (6.0 g.) fué agregada y se agitó la mezcla. La sal de amina se filtró separándola y se secó, primero al aire y después a 60° C.

10 La sal pulverizada (3.0 g.) se añadió lentamente a una mezcla bien agitada (52.0 g.) de alcohol isopropílico (36 partes por peso) y agua (16 partes por peso). Cuando la solución fué homogénea, una mezcla (5.0 g.) conteniendo pipertrinas (7.6% por peso) y a-[2-(2-butoxi)etoxi]-4,5-metilendioxo-2-propil tolueno (76% por peso) se añadió, y se continuó la agitación hasta que la mezcla fué uniforme.

-----



12.-

22

263514

N O T A.-

=====

La presente patente de invención comprende las siguientes reivindicaciones:

5 1.- Procedimiento para aplicar un compuesto a un material fibroso para fines de empaquetado, caracterizado por la aplicación encima del material de un compuesto conteniendo una sal, que es escasamente soluble en agua y está formada de una o varias aminas de alto peso molecular y uno o varios ácidos hidrófilos, coloidales, polímeros y un insecticida compatible.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la sal antes citada es un alginato de amina.

15 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque el antes mencionado insecticida es una piretrina.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque el antes mencionado insecticida es aletrina.

20 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque el insecticida antes mencionado es un naftil-N-metilcarbamato.

25 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque el antes mencionado insecticida es O,O-dimetil-S-(1,2-dicarbetoietil-) fosforoditioato.



13.-

220  
2635 . 4

7.- Procedimiento según alguna de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque están presentes en el antes mencionado compuesto hasta 10% w/w de la sal y hasta 20% w/w del insecticida.

5 8.- Procedimiento según alguna de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el antes mencionado compuesto se prepara dispersando el insecticida en una solución de la sal en un sistema disolvente orgánico.

10 9.- Procedimiento para aplicar un compuesto a un material fibroso para fines de empaquetado.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva.

Consta esta memoria de trece hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 22 de Diciembre de 1960.