

340301

P.- 35.055

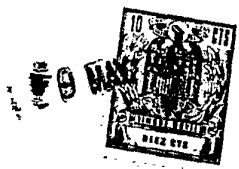
P.- 1048 Sp



MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
e n
E S P A Ñ A
por VEINTE años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.,
entidad holandesa, establecida en 30, Carel van Bylandtlaan,
La Haya, Holanda, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PROTEGER FIBRAS DE LANA U OTRAS FIBRAS
ANIMALES CONTRA POLILLAS Y OTROS INSECTOS QUE COMEN QUERATINA"



P. 35.055

P.1048

5

El invento se refiere a un procedimiento para proteger fibras de lana u otras fibras animales, contra las polillas y otros insectos queratinófagos, o que comen queratina. Las larvas de insectos que comen queratina, que son bien conocidos como platas de la lana, incluyen, además de la polilla vulgar (*Tineola bisselliella*), las especies *Tinea pellionella*, *Trichophaga tapetiella*, y especies de escarabajos que pertenecen a los géneros *Anthrenus* y *Attagenus*.

10

15

20

La protección contra los insectos que comen queratina puede ser proporcionada, por ejemplo, por tratamiento con los denominados colorantes incoloros del grupo de trifenil metano o del grupo de difenil ureas. Una desventaja de estos agentes consiste en que solo se logra la protección contra la polilla cuando se absorben, en las fibras cantidades apreciables del agente protector, tales como 1,5 a 5%, basado en el peso de las fibras (véase P. Läger, *Helv. Chim. Acta* 1944/71-87).

25

Se han conocido también agentes contra la polilla que ya proporcionan protección en cantidades mucho más pequeñas. Uno de los agentes más activos de este grupo es Dieldrin o Dieldrina. Una desventaja de Dieldrin es su toxicidad para los animales de sangre caliente y los seres

28.4.67

340301



humanos.

Se ha encontrado ahora un agente protector que es practicamente inocuo, o no tóxico, para los animales de sangre caliente y seres humanos, y proporciona protección durante un tiempo inesperadamente largo. El agente en cuestión es un insecticida de por sí conocido, que está descrito en la memoria de la patente francesa 1.377.700, a saber dichloroheptacloro (DHHC), un hidrocarburo policíclico clorado. Este DHHC puede ser obtenido por la adición catalítica (con $FeCl_3$) de cloruro de hidrógeno sobre chlordeno (4,5,6,7,8,8-hexacloro-4,7-metileno-3a, 4,7,7a-tetrahidroindeno). En este procedimiento, se puede formar una mezcla de compuestos insecticidas isómeros, a saber 1,4,5,6,7,8,8-heptacloro-4,7-metileno-3a, 4,7,7a-tetrahidroindano, 2-endo y 2-exo-4,5,6,7,8,8-heptacloro-4,7-metileno-3a, 4,7,7a-tetrahidroindano.

Por lo tanto, el invento crea un procedimiento para proteger fibras de lana u otras fibras animales contra las polillas y otros insectos que comen queratina, que comprende tratar las fibras con dihidro-heptacloro, es decir 1- ó 2-exo-ó 2-endo-4,5,6,7,8,8-heptacloro-4,7-metileno-3a, 4,7,7a-tetrahidroindano, o una mezcla de estos componentes, en calidad de agente protector.

El invento se refiere también a fibras de lana y otras fibras animales, tratadas por el procedimiento



antes mencionado, y también a las alfombras hechas a partir de las mismas. El isómero 2-exo constituye usualmente el componente principal, es decir en una cantidad mayor de 50%, y es al mismo tiempo el agente protector preferido de acuerdo con el invento.

El tratamiento de las fibras en el baño se puede conducir de cualquier manera convencional. Por ejemplo, el DHHC puede ser añadido a un líquido para limpieza en seco. Durante la limpieza en seco, el DHHC es absorbido por las fibras y de esta manera comunica protección constante contra el daño producido por larvas de polilla y escarabajo. Estaría fuera del alcance de la presente memoria describir todos los procedimientos de impregnación para la protección contra la polilla, conocidos en la técnica, que pueden ser utilizados de acuerdo con el invento. En lugar de ello, se explicará seguidamente el tratamiento preferido de las fibras en un baño acuoso.

En este procedimiento, el baño acuoso contiene convenientemente un emulsificador. Se ha encontrado que se pueden obtener buenos resultados cuando el baño contiene 0,003 a 0,1%, en particular 0,005 a 0,025% en peso de emulsificador, basado en el agua:

El agente protector es utilizado preferiblemente en cantidades aproximadamente constantes. Basado en el peso de las fibras, esto corresponde a una cantidad de



0,05 a 1%, en particular de 0,1 a 0,5%, en peso de DHHC utilizado.

5 El volúmen de agua del baño puede variar dentro de amplios límites. Por ejemplo, es posible utilizar proporciones en peso de material fibroso a agua entre 1:10 y 1:500. Sin embargo, se prefiere utilizar proporciones en peso entre 1:15 y 1:30.

10 La temperatura del baño acuoso puede estar entre 10°C y 100°C, pero está preferiblemente entre 40°C y 95°C. Bajo estas circunstancias, es generalmente suficiente un tiempo de tratamiento de 2 a 30 minutos.

15 Antes de que el material fibroso sea tratado en el baño acuoso, es aconsejable tratar el material con un agente humectante acuoso y enjuagarlo subsiguientemente en frío. Mientras está siendo tratado con el agente protector, el material fibroso es preferiblemente agitado. Después del tratamiento, el material es liberado de líquido de baño en exceso, por ejemplo por medio de una centrífuga, y subsiguientemente es enjuagado de manera
20 conveniente con agua fría.

25 El procedimiento se puede realizar de manera continua o discontinua. En un procedimiento continuo, los componentes del baño, tales como DHHC y emulsificador, son añadidos a intervalos regulares para mantener las concentraciones de los mismos en el baño en el nivel requerido.



El DHHC puede ser añadido al baño acuoso en forma de emulsión, dispersión o solución. Una solución apropiada para ser añadida al baño acuoso, puede con-
5 tener 5 a 25% en peso de DHHC, 5 a 25% en peso de un emulsi-
ficador no iónico y 50 a 90% en peso de un disolvente or-
gánico. Una composición preferida comprende 7 a 10% de
DHHC, de 5 a 15% de un condensado de un alcohol o un fe-
nol y óxido de etileno y 75 a 88% de xileno. Otros disol-
ventes orgánicos apropiados son, por ejemplo, tetralina,
10 tolueno, alcoholes superiores tales como alcohol amílico
y butanol, y tetracloruro de carbono.

Alternativamente, el DHHC puede ser añadido tam-
bién al baño en forma de una solución en el emulsificador.
Se ha encontrado que una solución de 1 a 10% en peso de
15 DHHC en un emulsificador no iónico, tal como, por ejemplo
un condensado de octil fenol y óxido de etileno, es apro-
piada para esta aplicación particular. Es posible añadir
a la solución una pequeña cantidad, por ejemplo hasta de
10% en peso, de un disolvente soluble en agua. Disolventes
20 apropiados para este fin son alcoholes tales como isopro-
panol, dioxano, metil etil cetona y similares. A partir de
esta solución, se forma en el baño una dispersión de DHHC.

El emulsificador no iónico puede ser añadido al
baño en forma de una solución que contiene DHHC. Si las
25 cantidades así introducidas son inadecuadas para obtener



una concentración suficiente, se puede añadir al baño separadamente una cantidad adicional de emulsificador.

5 El emulsificador no iónico es preferiblemente un condensado entre un óxido de alcoholeno, en particular óxido de etileno, y un alcohol o fenol. Otros emulsificadores apropiados son, por ejemplo, el éster de ácido graso de un polialcoholen glicol, un condensado con óxido de alcoholeno de un hidroxíster o una hidroxiamida de un ácido graso o ácido carboxílico; ésteres de ácido graso
10 de alcoholes polivalentes tales como anhidro-sorbitol, cuyos hidroxilo libres son hechos reaccionar con óxido de etileno, y similares.

Los emulsificadores no iónicos preferidos pueden ser obtenidos por la reacción de 4 a 40 moles, en particular
15 6 a 25 moles, de óxido de alcoholeno por mol de alcohol o fenol. Fenoles de partida preferidos son los que tienen un grupo alcohol con 4 a 10 átomos de carbono, tales como octil fenol. Se obtiene un condensado muy apropiado a partir de este último fenol y aproximadamente 8 a
20 9 moles de óxido de etileno por mol de fenol. Alcoholes de partida apropiados para los emulsificadores son alcoholes monovalentes primarios, secundarios o terciarios con 6 a 20 átomos de carbono por molécula, en particular los que tienen 12 a 18 átomos de carbono por molécula, tales
25 como por ejemplo alcohol laurílico, alcohol cetílico y

28.4.67

340301



alcohol oleílico, 2-etil hexanol y alcohol p-octil ben-
cílico.

5 Ejemplo 1.- a) Se disolvió en 800 g de xileno
una cantidad de 100 g de dihidro heptacloro (DHHC) y 100 g
de "Nonidet P.40" (un condensado de octil fenol y 8,5 mo-
les de oxido de etileno). El DHHC tenía la siguiente dis-
tribución de isómeros: menos de 1% de isómero 1,4,5,6,7,
8,8-; menos de 1% del isómero 2-endo-4,5,6,7,8,8- y 95,5%
del isómero 2-exo-4,5,6,7,8,8-heptacloro-4,7-metileno-
10 3a,4,7,7a-tetrahidro indano, siendo el resto Chlordene.
La solución permaneció trasparente y no resultó turbia
al ser almacenada durante 48 horas a 0°C. Se emulsifica-
ba espontaneamente. Después de dilución hasta una concen-
tración de 0,005% en peso de DHHC, la emulsión permaneció
15 estable a la temperatura ambiente durante mas de 6 horas.

 b). A partir de la anterior solución, se prepara-
raron emulsiones acuosas que contenían 0,1 ó 1% en peso de
DHHC, basado en la lana que había de ser tratada. El teji-
do de lana hervido y enjuagado fué calentado en un espacio
20 de 30 minutos, hasta una temperatura del baño de 95°C, con
una cantidad de 20 veces su peso de emulsiones que conte-
nían 2% en peso de ácido acético, y fué tratado subsiguie-
ntemente a 95°C durante 30 minutos adicionales con agita-
ción. Después de enjuagar y secar, se cortaron muestras
25 de la lana en forma de disco con un diámetro de 4 cm y un



9

peso de aproximadamente 350 mg, muestras las cuales fueron infestadas con 10 larvas de polilla (*Tineola bisselliella*), y fueron mantenidas durante dos semanas a 24°C y una humedad relativa de 65%. Al final de este periodo se determinó la pérdida de peso. Se supone que la protección contra la polilla se logró con una pérdida de peso menor de 5 mg. Para la lana tratada con la emulsión que contenía 0,1% en peso de DHC (basado en la lana), la pérdida de peso era de 2,24 mg. Con 1% en peso de DHC basado en la lana, la pérdida de peso era solamente de 0,78 mg.

Ejemplo 2.- a) Disolviendo DHC en un disolvente orgánico y mezclando con un emulsificador, se prepararon soluciones que tenían la siguiente composición:

I) 100 g de DHC (distribución de isómeros como en el Ejemplo 1).

900 g de xileno y 10 g de "Emulphor EL" (un condensado de ácido ricinoleico y 40 moles de óxido de etileno);

II) 100 g de DHC (como en el Ejemplo 1), 850 g de tetralina y 80 g de "Emulphor EL".

Estos concentrados emulsificables eran estables en almacenamiento en un refrigerador. Después de 12 horas a la temperatura ambiente, emulsiones diluidas no mostraban todavía ninguna tendencia a separarse.

28.4.67

- 8 -

340301



b) Con las soluciones I y II se prepararon emulsiones de diversas concentraciones. El valor de pH fué ajustado entre 5,6 y 6,1. El tejido de lana fué enjuagado primeramente con un agente humectante, después con agua ácida (pH 5,2) y finalmente con agua fría. Después de secar, la lana fué tratada con las emulsiones (en una cantidad de 20 veces su peso basado en la lana), durante lo cual la temperatura se elevó hasta 90°C en 30 minutos, después de lo cual la lana fué mantenida a esta temperatura durante 45 minutos. Después del tratamiento, el tejido fué enjuagado con agua fría y secado. Tal como se describe en el ejemplo 1b), el tejido de lana fué ensayado frente a larvas de polilla (*Tineola bisselliella*) y escarabajos (*Attagenus Piceus*). Los resultados están mostrados en la tabla I.

20

25

340301

28.4.67



Tabla 1

Emulsión de la solución I (en xileno)					
	% en peso de DHHC en el baño (basado en la lana)	% en peso de DHHC encontrado en la lana ^x	% de DHHC del baño absorbido en la lana	Comido por las larvas, pérdida de peso	
				Tineola mg	Attagcnus mg
5	0,025	0,015	60	1,04	11,52 +)
	0,05	0,03	60	2,68	6,60 +)
10	0,1	0,06	60	0,88	1,74
	0,25	0,12	48	1,10	0,50
	0,5	0,23	46	0,76	0,82
	0,75	0,34	45	2,12	0,26

Emulsión de la solución II (en tetralina)	
% en peso de DHHC encontrado en la lana ^x	% de DHHC del baño absorbido en la lana
0,03	100
0,045	90
0,09	90
0,12	48
0,19	38
0,45	60

x) determinado por análisis del contenido de cloro

+) insuficientemente protegido

28.4.67

340301



c). A partir de una serie de ensayos, se determinó la cantidad mas pequeña de DHHC con relación a la lana que porcionaba todavía protección adecuada (menos de 5 mg comidos, es decir menos de aproximadamente 1,4%),
5 contra polillas y escarabajos. Los valores y los correspondientes valores para Dieldrin están mostrados en la tabla 2.

Tabla 2

	DHHC	Dieldrin
10 Cantidad mínima (% en peso de agente protector basado en la lana) requerida para la protección contra:		
Tineola bisselliella	0,01-0,015	0,006
Attagenus piceus	0,06-0,09	0,03
15 Toxicidad para animales de sangre caliente (DL ₅₀ para ratas, mg/kg)	5000	87

Ejemplo 3.- Se determinó la fijeza de la protección contra las polillas en ensayos de lavado. La solución de partida tenía la siguiente composición: 100 g
20 de DHHC, 900 g de xileno y 80 g de "Nonidet P.40". Temperatura del baño 90°C. Método de impregnación tal como se describe en el Ejemplo 2b). La lana tratada fué lavada subsiguientemente a mano durante 5 minutos a 35°C con
25 40 veces su cantidad de una solución detergente para lana.



La solución contenía 1,5 g/l de "Fewa", un detergente para servicio ligero que consiste principalmente en lauril sulfato de sodio. Los resultados están resumidos en la tabla 3. Se realizó también un ensayo comparativo con la preparación comercial "Dielmeth" que contenía Dieldrin como agente protector.

5

10

340301

28.4.67

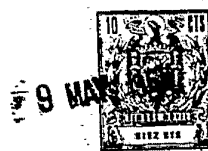


Tabla 3

	% en peso de DHHC en el baño, basado en la lana				0,05% en peso de Dieldrin en el ba- ño, basa- do en la lana
	0,1	0,125	0,15	0,25	
% en peso de DHHC encontra- do en la lana	0,097	0,108	0,134	0,16	0,035
% en peso de DHHC del baño absor- bido en la lana	97	86	89	64	70
% en peso de DHHC (% de la cantidad original) retenido en la lana des- pues de la- vado:					
n = 0	0,097 (100%)	0,108 (100%)	0,134 (100%)	0,16 (100%)	0,035 (100%)
5	0,054 (56%)	0,065 (60%)	0,078 (58%)	0,09 (56%)	0,016 (46%)
10	0,044 (45%)	0,059 (55%)	0,065 (48%)	0,075 (47%)	0,012 (35%)
20	0,039 (40%)	0,045 (42%)	0,047 (35%)	0,06 (38%)	0,007 (20%)

340301



Se encuentra que después de una disminución inicial, la cantidad de DHHC sobre la lana permanece prácticamente constante, de manera que se asegura una protección permanente contra la polilla (véase Tabla 2), tal como fué confirmado adicionalmente por ensayos biológicos. Una limpieza química en la que se utilizó percloroetileno, en lugar de trementina mineral, produjo resultados similares.

Ejemplo 5.- Se preparó una solución de 0,5% en peso de DHHC (basado en la lana) en trementina mineral (margen de ebullición 100-140°C). Utilizando una relación de líquido de 1:10, un tejido de lana fué tratado a 60°C durante 30 minutos con agitación constante. El tejido fué centrifugado subsiguientemente durante 3 minutos y fué secado a 60°C durante 15 minutos. Se estableció por análisis que se había absorbido en el tejido 0,23% en peso de DHHC es decir el 46% del DHHC presente en el baño.

N O T A

1.- Un procedimiento para proteger fibras de lana u otras fibras animales contra polillas y otros insectos que comen queratina, que comprende tratar las fibras con dihidro-heptacloro, es decir 1- o 2-exo- o 2-endo-



4, 5, 6, 7, 8, 8-heptacloro-4, 7- metileno-3a, 4, 7, 7a-tetrahi-
droindano, o una mezcla de estos componentes, en cali-
dad de agente protector.

5 2.- Un procedimiento según la reivindicación
1, caracterizado porque el agente protector utilizado
es una mezcla de dihidroheptacloro, que consiste en mas
de 50% en peso, en 2-exo-4, 5, 6, 7, 8, 8-heptacloro-4, 7-me-
tileno-3a, 4, 7, 7a-tetrahidroindano.

10 3.- Un procedimiento según las reivindicaciones
1 ó 2, caracterizado porque se utiliza el agente protec-
tor en una cantidad de 0,05 a 1%, preferiblemente 0,1 a
0,5% en peso, basado en las fibras.

15 4.- Un procedimiento según las reivindicacio-
nes 1 a 3, caracterizado porque el tratamiento se reali-
za en un baño acuoso, que contiene convenientemente un
emulsificador.

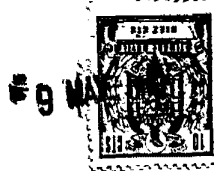
20 5.- Un procedimiento según la reivindicación
4, caracterizado porque se utiliza, en el baño acuoso
0,003 a 0,1%, preferiblemente 0,005 a 0,025%, en peso
de un emulsificador no iónico, basado en agua.

 6.- Un procedimiento según las reivindicaciones
4 a 5, caracterizado porque se utiliza una proporción en
peso de material fibroso a agua en el baño acuoso entre
1:15 y 1:30.

25 7.- Un procedimiento según las reivindicaciones

28.4.67

- 15 - 340301



4 a 6, caracterizado porque el tratamiento en el baño acuoso se conduce entre 40 y 95°C.

5 8.- Un procedimiento según las reivindicaciones 4 a 7, caracterizado porque el dihidroheptacloro es añadido al baño acuoso en forma de una solución que contiene 5 a 25% en peso de dihidroheptacloro, 5 a 25% en peso de un emulsificador no iónico y 50 a 90% en peso de un disolvente orgánico.

10 9.- Un procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque la solución contiene 7 a 10% en peso de dihidroheptacloro, 5 a 15% en peso de un condensado entre un alcohol o fenol y óxido de etileno, y 75 a 88% de xileno.

15 10.- Un procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el dihidroheptacloro es añadido al baño acuoso en forma de una solución que comprende 1 a 10% en peso de dihidroheptacloro en un emulsificador no iónico y que contiene también posiblemente hasta 10% en peso de un disolvente soluble en agua.

20 11.- Un procedimiento según las reivindicaciones 4 a 10, caracterizado porque el emulsificador utilizado es un condensado entre un alcohol o fenol y óxido de etileno.

25 12.- Un procedimiento para proteger fibras de lana u otras fibras animales contra polillas y otros in-

340301



sectos que comen queratina.

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

Esta Memoria consta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

9 MAY 1968

Alberca del Elzabur
Por Poder

340301