

362570

PATENTE DE INVENCION

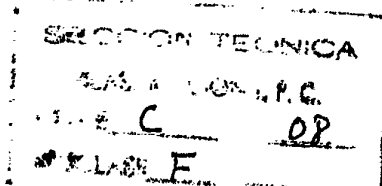
=====  
Ref: Le A 11 226-Sp.

*Memoria Descriptiva*

sobre:



"Procedimiento para preparar cuerpos configura-  
dos emisores de gases".



*Solicitante*

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad ale-  
mana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

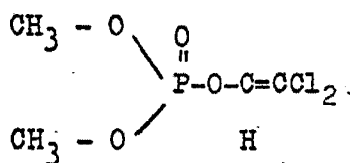
=====

La presente invención se refiere a cuerpos con-  
figurados a base de éster de ácido O,O-dimetil-O-(2,2-  
diclorovinil-)-fosfórico, de poliésteres insaturados  
y de compuestos de vinilo copolimerizables a los últi-  
5. mos, con efecto de depósito de gas. Estos cuerpos con-



figurados tienen la propiedad de desprender la substancia activa, en adelante llamada brevemente DDVP, durante varios meses en una cantidad insecticida y acaricidamente eficaz a la atmósfera circundante.

5. El DDVP de la fórmula estructural



- es conocido desde hace mucho tiempo como substancia activa pesticida con efecto insecticida y acaricida (compárese: G.Schrader: "Die Entwicklung neuer insektizider Phosphorsäureester", tercera edición, Verlag Chemie, Weinheim, Bergstrasse [1963]). Como la mayoría de los insecticidas, el DDVP actúa como veneno de acción no solamente por contacto, sino también por ingestión y respiración. En vista de que el compuesto tiene, ya a la temperatura ambiente, una presión de vapor elevada en comparación con aquélla de otros insecticidas ( $20^{\circ}\text{C} : 1,2 \times 10^{-2} \text{ mmHg}$ ), es particularmente notable su efecto de veneno activo por respiración. Por ello, el producto es utilizado, en aparatos pulverizadores automáticos, como aerosol para combatir insectos y arácnidos nocivos. Cuanto más ventajosa sea, por un lado, su elevada volatibilidad para este propósito de aplicación, tanto más desventajosa es la misma, por otro lado, para la obtención de un suficiente efecto de duración. El DDVP se volatiza de un ambiente tan rápidamente que el mismo puede ser invadido nuevamente por los parásitos ya al cabo de 1 a 2 horas, sin que éstos sean matados todavía. Una desventaja ulterior de DDVP
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



reside en que se saponifica con relativa rapidez y así pier de su eficacia, lo que también afecta su efecto duradero co mo veneno activo por respiración.

5. Por estas razones, ya se hicieron numerosos ensayos al objeto de contralorear la saponificación del DDVP en un ambiente de tal modo que la misma proceda bien paulatinamen te en dosis terapéuticamente activas, pero atóxicas para el hombre y que la substancia activa sea protegida al mismo tiempo contra una descomposición hidrolítica.
10. Con referencia a tales ensayos, en la Patente alema na publicada No. 1.207.144, columna 1, renglones 20 a 24, se dice:
15. "La producción de preparaciones de efecto de larga duración, es difícil no solamente a causa de la elevada sen sibilidad del DDVP a la humedad, sino también por su incom tabilidad con muchas substancias de vehículo".
20. En la precitada patente publicada, además, se ha da do a conocer que, con la ayuda de mezclas de DDVP y de ozo querita solas, el problema del efecto insecticida uniforme de larga duración no puede ser solucionado, en vista de que una notable evaporación de la substancia activa no se produ ce. Si se guardan tales mezclas hasta durante 4 semanas a la temperatura ambiente, el contenido de substancia activa es prácticamente el mismo, de modo que son inútiles para el
25. fin buscado. Por ello, en la Patente alemana publicada No. 1.207.144 se reivindica preparaciones gasificables de efec to insecticida de larga duración que constan de una combina ción de DDVP como substancia activa, de una ozoquerita y aceite hidrogenado de semillas de algodón o ftalato de dibu
30. tilo. Esas preparaciones, sin embargo, tienen la desventaja



de que de las mismas, en su uso, sale goteando una mezcla de DDVP y de agente ablandador, lo que dá motivo a reflexiones toxicológicas.

- También ya se hizo la tentativa de impregnar productos naturales con DDVP. Así, en la Patente británica No. 1.072.218 se reivindica un recipiente de evaporación para DDVP de madera con un contenido de humedad menor de un 8 %. Las desventajas de tal forma de aplicación caen de su propio peso. Productos naturales nunca son uniformes en su estructura. Esto vale particularmente para un material de una estructura tan desigual como la madera. Al respecto, sean mencionadas tan solo las diferencias entre el sángo y la madera de corazón, así como la estructura de láminas de madera tempranera y de madera tardía. De una clase a otra y también dentro de un tipo de madera, estos elementos de estructura varían considerablemente, según sean las condiciones de los alrededores en que un árbol ha crecido. El experto sabe que, por ello, la madera se comporta muy distintamente en la impregnación, no asemejándose nunca una pieza a otra. A fin de lograr una evaporación uniforme de la substancia activa, tendría que prepararse, por ello, para cada pieza de madera una dosificación individual.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Las mismas consideraciones valen también con respecto a un producto que se encuentra en el comercio y en que se emplea "Sepia-Schulpe", un material obtenido de calamares, como material de soporte para el DDVP. Estos elementos de esqueletos de calamares, de los cuales tampoco se asemeja uno a otro, presentan todavía la desventaja ulterior de que no están disponibles en una cantidad cualquiera deseada y en todas partes. Por ello, los productos naturales son los
- 25.
- 30.



más inapropiados para la solución del problema.

Además, en la Patente alemana publicada No. 1.230.259 se describen masas configuradas de un efecto insecticida de larga duración, que están caracterizadas por la combinación de un compuesto orgánico volátil de fósforo de eficacia insecticida y de una substancia macromolecular termoplástica insoluble en agua, particularmente cloruro de polivinilo o copolimerizados conteniendo cloruro de vinilo.

Como se ha dado a conocer en la patente alemana publicada últimamente citada, la capacidad del cloruro de polivinilo de absorber el DDVP es limitada, no obstante ciertas propiedades de ablandar del éster de ácido fosfórico. Así, por ejemplo mezclas de cloruro de polivinilo en polvo que contienen un 25 % de DDVP, son mojadas (compárese: Columna 5, renglón 65 de la Patente alemana publicada No. 1.230.259).

Por otra parte, correspondientes ensayos comprobaron que formulaciones de cloruro de polivinilo y de DDVP solos como medios gasificables, no son apropiadas en vista de que ya al cabo de un tiempo breve dejan de largar suficiente cantidad de substancia activa. Por consiguiente, a tales mezclas, lo mismo que las formulaciones con ozoquerita descritas en la Patente alemana publicada No. 1.207.144, deben agregarse considerables cantidades de agentes ablandadores. La dependencia del efecto de formulaciones de cloruro de polivinilo conteniendo DDVP, de su contenido de agente ablandador surge de la siguiente tabla 1:

Tabla 1

Duración del efecto de cuerpos configurados de cloruro de polivinilo conteniendo un 20 % de DDVP (tamaño:



12 x 12 x 0,5 cm) en dependencia de su contenido de agente ablandador, medida en un ambiente de 50 m<sup>3</sup>, contra moscas domésticas (*Musca domestica*)

Agente ablandador (ftalato de dioctilo) contenido en %	Duración de efecto en semanas, durante las cuales 50% de las moscas fueron matadas dentro de 24 horas
--	---

---

5	2
10	4
20	10

5. Según demuestra esta tabla, son necesarias considerables cantidades de agente ablandador, para que los cuerpos configurados ensayados como medios sólidos de gasificación tengan un efecto insecticida de suficiente duración. Si el agente ablandador falta o si no está presente en cantidad suficiente, la superficie de los cuerpos configurados se empobrece muy rápidamente en substancia activa. No sigue pasando suficiente cantidad de DDVP del interior a la superficie de los cuerpos configurados, con el resultado de que éstos llegan a ser eficaces rápidamente.

10. Así, por un lado, es necesaria la adición de considerables cantidades de agente ablandador, por otro lado, se presenta la dificultad de que esta adición ha de hacerse a costa del contenido de substancia activa. Así, por ejemplo, cuerpos configurados de cloruro de polivinilo que contienen un 20 % de agente ablandador y un 18 % de DDVP, en su almacenamiento en envases herméticamente cerrados y también en el uso práctico, exudan considerables cantidades de una mezcla de agente ablandador y de substancia activa. A causa de la agresividad de esta mezcla y de las reflexiones toxicológicas



- gicas correlacionadas con ella, este comportamiento es muy desventajoso. En vista de que, por otra parte, el cloruro de polivinilo puede absorber tan solo cantidades limitadas de DDVP y de agente ablandador, esa desventaja podría ser subsanada tan solo de tal manera que en las formulaciones se reduce ya sea la proporción de la substancia activa o sea la proporción del agente ablandador o bien la proporción de la substancia activa y del agente ablandador. Una disminución del contenido de DDVP, sin embargo, reduciría el efecto y una reducción de la proporción del agente ablandador disminuiría la difusión de la substancia activa y con ella también afectaría la eficacia. Por esta razón, para cuerpos configurados que constan de cloruro de polivinilo, de DDVP y de un agente ablandador, se recomienda disponerlos, en el uso, dentro de un marco de cartón destinado para recoger la mezcla de substancia activa y de agente ablandador que gotea de dichos cuerpos.

- Una desventaja ulterior de las formulaciones de DDVP y de cloruro de polivinilo, ha de considerarse consistente en que, aún en el caso de que contengan el máximo de un 20 % de agente ablandador, una parte considerable de la substancia activa no llega a la superficie y así queda perdida en cuanto a su efecto insecticida se refiere. Tales cuerpos configurados que fueron aplicados durante 16 semanas bajo condiciones de práctica y que entonces dejan de ejercer una acción biológica satisfactoria, de acuerdo con el análisis químico (medición con rayos infrarrojos después de la extracción) contienen todavía hasta 50 % a 60 % de su contenido original de DDVP. Por ello, este método de aplicación parece ser muy ineconómico.



Finalmente, ha de tomarse en consideración que, para la producción de cuerpos configurados de cloruro de polivinilo, de DDVP y de un agente ablandador, es necesario un gasto considerable de aparatos, en vista de que la mezcla ha de moldearse por extrusión, lo que implica como condición previa la existencia de correspondientes maquinarias. Dado que, además, la producción procede a temperaturas elevadas (170 - 180°C), ocurren pérdidas de sustancia activa, que a su vez implican la necesidad de tomar amplias medidas de protección para el personal encargado de la fabricación.

En la Patente alemana publicada No. 1.230.250, como materiales de vehículo, se reivindican exclusivamente sustancias macromoleculares termoplásticas insolubles en agua y en detalle se mencionan: compuestos polímeros de vinilo, poliolefinas, poliacrilatos, polivinilacetales, compuestos de polivinilideno, elastómeros sintéticos y naturales, por ejemplo también caucho, así como materiales sintéticos de celulosa. Como ejemplos de compuestos de vinilo a ser empleados preferiblemente, se mencionan halogenuros de polivinilo, tales como cloruro y fluoruro de polivinilo, ésteres de poliacrilato y de metacrilato, por ejemplo polimetilacrilato y polimetilmetacrilato; además, compuestos polímeros de benceno, tales como poliestireno y tolueno de vinilo polimerizado. Según lo indicado, son particularmente apropiados los polimerizados o copolimerizados de cloruro de vinilo que, como se dice, además de sus buenas propiedades físicas, muestran una muy buena compatibilidad con los compuestos orgánicos de fósforo insecticidas a aplicar.



Además, de ello, sin embargo, la solicitante hace constar expresamente que tan solo en el caso del empleo de un material no reticulado, sino más bien termoplástico, se logra el efecto deseado, a saber, aquél de que la sustancia activa es entregada a la atmósfera jústamente en cantidades contraloreadas en forma continuada y uniforme durante meses.

También de la Patente suiza No. 289.915 surge masas moldeadas endurecidas con sustancia activa incorporada, por ejemplo productos de endurecimiento de resinas de fenol-formaldehído, ya no ejercen ningún efecto insecticida prácticamente aprovechable por vía de la fase gaseosa. Por consiguiente, el experto en la materia tenía que estar bajo la impresión de que tales plásticos duros son completamente inapropiados para esta clase de formulaciones.

Estos resultados publicados en la literatura del ramo, pudieron ser comprobados por ensayos propios, dado que no era posible lograr, por incorporación de DDVP en resinas de poliéteres insaturados, un efecto insecticida de larga duración de tales cuerpos, por vía de la fase gaseosa. La superficie de tales formulaciones se empobrece muy rápidamente en sustancia activa y de las capas subyacentes más profundas, a causa del efecto de jaula de los durómetros tridimensionalmente reticulados, no se difunde ningún DDVP o demasiado poco DDVP a la superficie. La consecuencia de ello, es que los cuerpos configurados así producidos no tienen ningún efecto satisfactorio.

Ahora bien, se ha encontrado que cuerpos configurados, tales como placas, bolas, cintas, pastillas, barras, a base de éster de ácido 0,0-dimetil-0-(2,2-diclorovinil)-



-fosfórico, de poliésteres insaturados y de compuestos de vinilo copolimerizados con los últimos, tienen un efecto de depósito de gas de larga duración, si los cuerpos configurados contienen sustancias sólidas de relleno, eventualmente en combinación con sustancias líquidas de relleno y la relación en peso de sustancia activa a las resinas de poliésteres insaturados es de 1 : 4 hasta de 2 : 1.

5. Además, en comparación con las formulaciones descritas en la literatura, a base de masas termoplásticas, estos cuerpos configurados hasta presentan todavía considerables ventajas.

10. Como sustancias de relleno a aplicar según el invento, entran en consideración, por ejemplo tales de constitución sólida, tales como fibras de vidrio, sisal, cáñamo, ortiga, coco, lino y otros productos vegetales o fibras sintéticas. Además, pueden aplicarse como sustancias sólidas de relleno, tales de naturaleza mineral, por ejemplo dióxido de titanio, óxidos de hierro, caolín, cuarzo y otros materiales inertes.

15. Como sustancias líquidas de relleno, son apropiadas tales con efecto portador para el fin indicado, por ejemplo ftalato de dioctilo, parafina clorada o ésteres arílicos de ácidos alquilsulfónicos.

20. Se ha comprobado ser particularmente ventajoso aplicar las citadas sustancias sólidas y líquidas de relleno en combinación una con otra.

25. La cantidad de las sustancias de relleno, como ya se ha dicho, ha de calcularse de tal modo que la relación en peso de DDVP a plástico duro es de 1 : 4 hasta 2 : 1, pero preferiblemente de 1 : 3 hasta 1 : 1.

30.



Se ha mostrado que plásticos duros en la forma precedentemente indicada, particularmente resinas de poliésteres insaturados, en comparación con masas termoplásticas, tienen para el precitado propósito de aplicación las siguientes ventajas:

5. 1) Tienen una mejor capacidad de absorción para DDVP (hasta 50 %).
- 2) En vista de que retienen menor cantidad de substancia activa, resulta un mejor aprovechamiento cuantitativo de la misma.
10. 3) Tienen un mejor efecto.
- 4) Los cuerpos configurados según la invención no pierden por goteo.
- 5) La producción de los cuerpos configurados pueden ser realizada a la temperatura ambiente.
15. 6) La producción es factible por colada en moldes simples de cualquier material, por ejemplo madera, sin gastos en máquinas.
- 7) El método de fabricación según el invento, permite una
20. estructuración de los cuerpos configurados en forma de capas de diferente contenido de DDVP y de substancia de relleno.

Para la producción de las preparaciones según el invento, se endurecen mezclas de resinas de poliésteres insaturados y de DDVP, según los procedimientos usuales para la elaboración de resinas de poliésteres insaturados, mediante radicales iniciadores de polimerización (compárese, por ejemplo: " I. Bjorksten et al: Polyesters and their Application", Reinhold Publishing corporation, New York, 1956). En vista de que a temperaturas elevadas pueden ocu-



- rrir pérdidas de la sustancia activa fácilmente volátil es ventajoso aplicar, para la formación de los radicales iniciadores de polimerización, sistemas de iniciador-acelerador que son eficaces ya a la temperatura ambiente o rayos ricos en energía, tales como rayos ultravioletas o electrónicos. De los sistemas de iniciador-acelerador eficaces a la temperatura ambiente son útiles las combinaciones consistentes en un peróxido de diacilo, tal como el peróxido de benzoilo, y en una dialquilamina, por ejemplo dimetilanilina, respectivamente consistentes en un peróxido de cetona, tal como peróxido de metiletilcetona o peróxido de ciclohexanona, y en un acelerador de cobalto, tal como naftenato, resinato, octoato o acetilacetato de cobalto, pudiendo constatarse, sin embargo, en presencia del DDVP una velocidad claramente disminuida del endurecimiento. Por otra parte, los sistemas de iniciador-acelerador consistentes en un compuesto soluble de vanadio, por ejemplo la sal de vanadio de un éster parcial de ácido fosfórico o el sulfonato de vanadil-p-tolueno y en peróxidos reaccionantes a estos compuestos de vanadio, por ejemplo perésteres, peracetales, o hidroperóxidos alquílicos, preferiblemente hidroperóxidos de cumeno, son eficaces en forma prácticamente inalterada también en presencia de DDVP y, por ello, son aplicados de preferencia.
- Una forma de aplicación ventajosa es también aquella de la incorporación del DDVP en plásticos celulares de poliéster que pueden ser preparados por los procedimientos descritos en nuestras patentes alemanas (solicitud F 49 750 IVc/39 b) y (solicitud F 49 752 IVc/39 b). En cuanto a los productos de endurecimiento en que se basan las masas de



moldeo de materiales sintéticos, se trata de las mezclas usuales consistentes en poliésteres insaturados y compuestos monómeros de vinilo copolimerizables con ellos en la proporción de 20 : 80 hasta 90 : 10 % en peso. Los poliésteres insaturados son preparados, en forma conocida, por

5. policondensación de alcoholes polivalentes, particularmente bivalentes, tales como 1,2-propan-1,3-propandiol, 1,3-butan-1,3-propandiol o 2,2-dimetil-1,3-propandiol, además, di o trietilenglicol, con ácidos dicarboxílicos  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturados o sus anhídridos, por ejemplo ácido fumárico o anhídrido de ácido maléico, eventualmente bajo adición de ácidos dicarboxílicos saturados, tales como ácido ftálico o su anhídrido, ácido isoftálico, ácido succínico, ácido adípico o ácido sebácico. Como monómeros copolimerizables pueden
10. aplicarse, por ejemplo estireno, mono y dicloroestireno, divinilbenceno, viniltolueno, además, ésteres vinílicos, tales como acetato de vinilo y benzoato de vinilo, así como éster acrílico y acrilonitrilo, ésteres de ácido metacrílico, finalmente ésteres alílicos, tal como acrilato alílico,
15. éster dialílico de ácido ftálico y fosfato trialílico. En cuanto a agentes inhibidores que eventualmente pueden emplearse concomitantemente, sean mencionados por ejemplo quinona, hidroquinona, toluhidroquinona, 2,5-di-ter-butylquinona o 2,6-di-ter-butyl-p-cresol.
20. Plásticos duros apropiados ulteriores son, por ejemplo, resinas a base de poliésteres o poliéteres modificados con diisocianato, epóxidos, fenol-formaldehído y úrea o melamina-formaldehído.

Los cuerpos configurados según la invención, gracias a su acción pesticida, pueden ser aplicados para combatir



las más diversas clases de parásitos, tales como insectos y arácnidos.

Los siguientes ejemplos explican la invención más detalladamente, siendo las partes indicadas en ellos partes en peso.

5.

Ejemplo 1

En una mezcla consistente en 1935 partes de resina de poliéster A (véase abajo) y en 774 partes de DDVP, se introducen bajo agitación sucesivamente 90 partes de una solución al 40 % de peróxido de metiletilcetona en ftalato de dimetilo y 30 partes de una solución de octoato de cobalto en ftalato de dioctilo, que contiene 1 % en peso de cobalto. De esta preparación se produce, con el empleo de una capa de fibras de vidrio que pesa  $450 \text{ g/m}^2$ , en un molde cerrado una placa colada de 5 mm de espesor con un contenido de vidrio de aproximadamente 30 % en peso. Al cabo de 2 horas se saca la placa del molde y subsiguientemente se la corta en cuerpos configurados de un tamaño de 12 x 12 cm que tienen superficies secas no adhesivas.

10.

15.

20.

Ejemplo 2

1533 partes de resina de poliéster insaturado B (véase abajo) son mezcladas íntimamente con 851 partes de DDVP, 596 partes de ftalato de dioctilo, 90 partes de una solución al 40 % de peróxido de metiletilcetona en ftalato de dimetilo y 30 partes de una solución de octoato de cobalto que contiene 1 % de cobalto. Con el empleo de una capa de fibras de vidrio que pesa  $450 \text{ g/m}^2$ , de esta mezcla se produce en un molde cerrado una placa colada de 5 mm de espesor con un contenido de vidrio de aproximadamente 30 % en peso. Al cabo de 24 horas, la placa es sacada del molde y tiene super-

25.

30.



ficies secas no adhesivas y entonces es cortada en cuerpos de ensayo del tamaño de 12 x 12 cm.

Ejemplo 2a

Ensayo de comparación.

5. 800 partes de la resina de poliéster insaturado A (preparación: véase abajo) y 200 partes de DDVP son mezcladas bien. Subsiguientemente se somete la mezcla a la catálisis con 30 partes de una solución al 40 % de peróxido de metiletilcetona en ftalato de dimetilo y 10 partes de una
10. solución de octoato de cobalto en ftalato de dioctilo que contiene 1 % de cobalto, y del producto obtenido se produce en un molde cerrado una placa colada de 5 mm de espesor. Al cabo de 24 horas se saca la placa del molde y se la corta en cuerpos de ensayo del tamaño de 12 x 12 cm que son
15. secos al tacto.

Ejemplo 3

- Una placa de ensayo producida según el Ejemplo 2a (ensayo de comparación) y cada vez una placa de ensayo obtenida según los Ejemplos 1 y 2, son colgadas individualmente en el centro de sendos ambientes de 50 m<sup>3</sup> de volumen cada uno y en cada ambiente se introducen 2000 moscas domésticas (*Musca domestica*). Se observa si todas las moscas fueron matadas en el transcurso de 24 horas. A intervalos de una semana cada uno, se repiten los ensayos durante el tiempo en que puede observarse todavía una destrucción al 100 % de las moscas dentro de 24 horas. El efecto duradero de las placas que de estos ensayos resulta, surge de la siguiente
20. tabla 2:
- 25.



Tabla 2

Cuerpo de ensayo según el Ejemplo	duración del efecto en semanas
1	9 a 10
2	13 a 14
2a (ensayo de comparación)	1 a 2

Ejemplo 4

- En una mezcla de 225 partes de resina de poliéster A (preparación: véase abajo) y de 75 partes de DDVP, se introducen bajo agitación sucesivamente 9 partes de una solución al 40 % de peróxido de metiletilcetona en ftalato de dimetilo y 3 partes de una solución de octoato de cobalto en ftalato de dioctilo que contiene 1 % de cobalto. De esta preparación, con el empleo de una capa de fibras de vidrio que pesa 450 g/m<sup>2</sup>, se produce en un molde cerrado una placa colada de 5 mm de espesor con un contenido de vidrio de aproximadamente 30 % en peso. La placa, cuyas superficies no son adhesivas, es sacada del molde al cabo de 2 horas, subsiguientemente es templada en un envase hermético durante 4 horas a 40°C y entonces es cortada en cuerpos de ensayo del tamaño de 12 x 12 cm.
- 5.
- 10.
- 15.

Ejemplo 5

- 66,5 partes de resina de poliéster B (preparación: véase abajo) y 3,5 partes de DDVP son mezcladas íntimamente con 1,75 partes de una solución al 40 % de peróxido de metiletilcetona en ftalato de dimetilo y con 0,7 partes de una solución de octoato de cobalto en ftalato de dioctilo que contiene 1 % en peso de cobalto. De la mezcla obtenida,
- 20.



- con el empleo de una capa de fibras de vidrio que pesa 450 g/m<sup>2</sup>, se produce una placa colada de 1 mm de espesor con un contenido de vidrio de aproximadamente 30 % en peso. Después de una ligera gelificación, en la forma precedentemente descrita, a las dos caras de la placa colada se aplican sendas placas ulteriores de 1 mm de espesor que contienen también aproximadamente 30 % en peso de fibras de vidrio, pero 10 % en peso de DDVP. Finalmente, después de una ligera gelificación de estas capas, a las caras superior e inferior vuelven a aplicarse placas ulteriores de 1 mm de espesor con un contenido de 50 % en peso de DDVP y con un contenido de fibras de vidrio de aproximadamente 30 % en peso y se cubren las caras exteriores del cuerpo de ensayo así formado con una hoja de celofán. Después del endurecimiento, una vez quitada la hoja de celofán, las superficies del cuerpo de ensayo son secas y no adhesivas.

#### Ejemplo 6

- Diversas preparaciones, producidas según los Ejemplos 4 y 5, en forma de placas de ensayo, son colgadas en el centro de sendos ambientes iguales de un volumen de 50 m<sup>3</sup> cada uno y en cada ambiente se introducen 1000 moscas domésticas (*Musca domestica*). Subsiguientemente se observa, dentro de qué tiempo fue matado el 50 % de las moscas (TL<sub>50</sub>). A determinados intervalos indicados en la siguiente Tabla 3, vuelven a introducirse moscas en los ambientes de ensayo y se evalúan los ensayos de la misma manera que en el caso anterior. Entre los ensayos individuales, los ambientes son ventilados suficientemente.



Tabla 3

Preparación según el Ejemplo	Comienzo de TL <sub>50</sub> para moscas domésticas (al cabo de horas) durante				
	0	1	4	6	10
	semanas a contar de la suspensión de las placas de ensayo				
4	1	2	2	2,5	3
5	1,5	2	3	2,5	5

Ejemplo 7

45 partes de resina de poliéster insaturado A (preparación: véase abajo) y 25 partes de DDVP son mezcladas muy bien con 30 partes de sulfato de bario, 2,1 partes de una solución al 40 % de peróxido de metiletilcetona en ftalato de dimetilo y 0,7 partes de una solución de octoato de cobalto que contiene 1 % de cobalto. La mezcla es colada en un molde que consta de 2 placas de vidrio del tamaño de 20 x 20 x 0,3 cm que, por un caño flexible de material sintético son mantenidas a una distancia mútua de 5 mm. Al cabo de 24 horas, la placa colada es sacada del molde. Las superficies del cuerpo moldeado son secas y no adhesivas.

Ejemplo 8

45 partes de resina de poliéster insaturado A (preparación: véase abajo) y 25 partes de DDVP son mezcladas bajo ligera trituración con 30 partes de rutilo finísimamente molido fácilmente dispersable, con 0,7 partes de hidropéroxido de cumeno y 0,7 partes de una solución de acelerador, que contiene 1 % en peso de vanadio. La masa es endurecida a la temperatura ambiente en el molde descrito en



el Ejemplo 7. Al cabo de 2 horas se saca del molde una placa con superficies secas y no adhesivas.

Ejemplo 9

5. 225 partes de resina de poliéster C (preparación: véase abajo), 125 partes de DDVP, 1,7 partes de hidroperóxido de cumeno y 2,0 partes de una solución de acelerador que contiene 1 % de vanadio, son mezcladas íntimamente. De esta preparación, con el empleo de fibras cortas de vidrio de una longitud de 6 mm, se produce en un molde cerrado de madera una placa colada de 5 mm de espesor con un contenido de vidrio de aproximadamente 30 % en peso. Al cabo de 2 horas, la placa es sacada del molde y tiene superficies secas y no adhesivas.
- 10.

Ejemplo 10

15. 80 partes de resina de poliéster C (preparación: véase abajo) son mezcladas íntimamente con 20 partes de parafina clorada (70 % en peso de cloro), con 40 partes de DDVP, con 1,4 partes de hidroperóxido de cumeno y con 1,4 partes de una solución de acelerador que contiene 1 % de vanadio. De esta preparación, con el empleo de una capa de fibras de vidrio que pesa 450 g/m<sup>2</sup>, se produce en un molde cerrado de madera una placa colada de 5 mm de espesor con un contenido de vidrio de aproximadamente 30 % en peso y, al cabo de 24 horas, la placa es sacada del molde y tiene superficies secas no adhesivas. Durante 3 meses de suspensión en un ambiente cerrado no se observa ninguna formación de gotas.
- 20.
- 25.

Ejemplo 11

30. Una placa producida según el Ejemplo 2 y una placa de cloruro de polivinilo que contiene 20 % de agente ablan



- dador y 18 % de DDVP, se cuelgan libremente en un ambiente durante 16 semanas y entonces se determina analíticamente (método de rayos infrarrojos después de la extracción) el contenido de DDVP. La placa de acuerdo con el Ejemplo 2, ha cedido a la atmósfera un 71 %, la placa de cloruro de polivinilo de comparación tan solo un 35,5 % de su contenido original de DDVP.
- 5.

Preparación de las resinas de poliésteres insaturados, aplicadas como sustancias de partida.

10. Resina A: Un poliéster del índice de acidez 44, preparado de 7 253 partes de anhídrido de ácido maléico, de 43 883 partes de anhídrido de ácido ftálico, de 29 267 partes de 1,2-propandiol y de 4,2 partes de hidroquinona, es disuelto en 28 000 partes de estireno.
15. Resina B: El poliéster insaturado es preparado de 647 partes de anhídrido de ácido maléico, de 2 284 partes de anhídrido de ácido ftálico, de 1 276 partes de 1,2-propandiol, de 724 partes de dipropilenglicol y de 0,125 partes de hidroquinona. Una vez alcanzado el índice de acidez 35, se disuelve el producto en 1 510 partes de estireno.
20. Resina C: Un poliéster del índice de acidez 31, preparado de 1 294 partes de anhídrido de ácido maléico, de 1 598 partes de anhídrido de ácido ftálico, de 986 partes de 1,2-propandiol, de 374 partes de glicol, de 636 partes de diglicol y de 0,72 partes de hidroquinona, se disuelve en 1910 partes de estireno.
- 25.

- N O T A -

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas,
- 30.



- son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 16 de enero de 1968, bajo el número P 16 94 240.8; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR CUERPOS CONFIGURADOS EMISORES DE GASES"; caracterizándose por lo siguiente:
5. 1ª.- "Procedimiento para preparar cuerpos configurados emisores de gases", tales como placas, bolas, cintas, pastillas y barras, caracterizado porque se mezcla éster de ácido C, O-dimetil-O-(2,2-diclorovinil)-fosfórico con poliésteres insaturados y con compuestos de vinilo copolimerizables con los últimos, con sustancias sólidas de relleno, eventualmente en combinación con sustancias líquidas de relleno, siendo la proporción en peso de la sustancia activa a las resinas de poliésteres insaturados de 1 : 4 hasta 2 : 1.
10. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la proporción en peso de la sustancia activa a las resinas de poliésteres insaturados es de 1 : 3 hasta 1 : 1.
15. 20. 25.



1269

3ª.- "Procedimiento para preparar cuerpos configurados emisores de gases", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 22 hojas escritas a máquina por una sola cara.

5.

Madrid

10 FEB 1909

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

A GOMEZ ACEBO Y MODEY

D. D. Fernando R. Hernández Retz