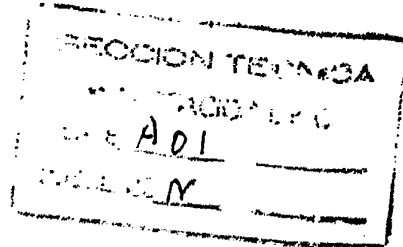


367130

Case PL - 112



P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA PROTEGER DEL ATAQUE DE LAS TERMITAS MATERIALES DE TODO TIPO", a favor de la firma francesa PROGIL S.A., residente en 77, Rue de Miromesnil, PARIS (8^a) [Francia].

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a la utilización, como agentes para destruir a las termitas, de ésteres de ácido carbónico y clorofenoles. Asimismo tiene por objeto la protección, por adición de dichos ésteres, de los materiales pasibles de degradarse a causa de dichos insectos y, muy particularmente, composiciones que encierran substancias macromoleculares naturales o sintéticas.

5. Se sabe que las termitas causan daños considerables en los materiales celulósicos tales como la madera y un gran número de materias textiles. Este poder de destrucción se extiende desgraciadamente a otras esferas, como,

**POOR
QUALITY**



sobre todo, la de las materias plásticas. En efecto, las termitas, cuando tropiezan con un obstáculo que no constituye alimento (como, por ejemplo, objetos hechos de material plástico, como películas, placas, perfiles, cableados, etc.), practican erosiones en la superficie y excavan agujeros y galerías para abrirse camino. Los deterioros así causados son espectaculares y con frecuencia peligrosos, como ocurre principalmente con las canalizaciones o con los hilos eléctricos aislados (véase, por ejemplo, el artículo de C.J. WESSEL, Biodeteration of Plastics, SPE transactions, pág. 193-207, Julio de 1964).

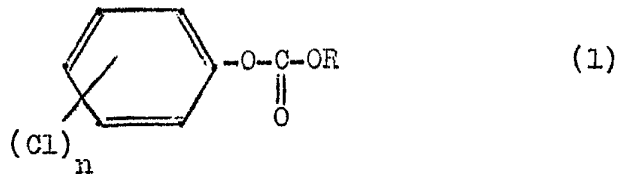
Se ha preconizado ya la incorporación a los materiales termoplásticos, como principalmente las poliolefinas y el cloruro de polivinilo, de pequeñas cantidades de un éster de pentaclorofenol, para asegurar su protección contra el ataque de las hormigas rojas y de las termitas (patente inglesa Nº 832.065, del 17 de Mayo de 1956, y patente francesa Nº 1.175.286, del 16 de Mayo de 1957). En estos documentos se indica que el radical hidrocarburo del éster procede de un ácido graso alifático que puede incluir hasta 25 átomos de carbono y se da la preferencia (como lo atestiguan, de otra parte, los ejemplos ilustrativos de las patentes) al laurato de pentaclorofenilo, conocido con el nombre de MYSTOX (marca registrada). Ahora se ha descubierto que ésteres de clorofe-



noles y de ácido carbónico constituyen nuevos agentes termi-
tícidias cuya actividad y eficacia son considerablemente ma-
yores que las de los ésteros derivados de ácidos alifáticos de
cadena larga, en particular los lauratos de policlorofenilo.

5. Además, los nuevos compuestos activos son compatibles con la
mayoría de las materias plásticas y constituyen por ello in-
secticidas de elección para la protección de estos materia-
les.

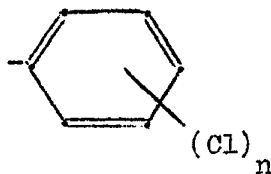
10. Los nuevos termíticidas según este invento perte-
necen a la fórmula general del tipo:



en la que:

- R representa un resto carbohidratado y de preferen-
cia un radical alquílico o el radical

20.





y

- n es un número entero que puede asumir valores de 1 a 5.

- Estos ésteres pueden ser pues, ya sea carbonatos
5. de bis-clorofenilo (la expresión general "cloro" puede definir tanto monocloro como policloro, por ejemplo tri cloro y pentacloro), ya sea carbonatos mixtos en los que un oxígeno está unido a un radical clorofenílico, mientras que el oxígeno simétrico respecto al grupo carbonilo $\begin{matrix} -C- \\ || \\ O \end{matrix}$ está unido a un resto carbohidratado (tal como cicloalquilo, arilo o, muy particularmente, alquilo).

Entre los compuestos utilizables según el invento cabe señalar, a título ilustrativo: los carbonatos de



- en la que R_1 y R_2 (idénticos o diferentes) representan un fenilo que puede comprender de 1 a 5 átomos de cloro; los carbonatos mixtos de alquilo y clorofenilo, como el carbonato de metilo y dicloro-2,4-fenilo (o tricloro-2,4,6-fenilo o pentaclorofenilo; los carbonatos de etilo (o propilo, butilo, amilo, etc.) y de mono- (o poli-)clorofenilo como los descritos antes, etc. Además, según una variante, los restos clorofenílicos pueden estar constituidos por mezclas de clorofe-
- 20.



noles, como por ejemplo dicloro-2,4 o dicloro-2,6-fenoles y tricloro-2,4,6-fenoles.

- Estos productos son materias primas poco costosas y facilmente asequibles, con excelente rendimiento, por la
5. puesta en práctica de técnicas bien conocidas, como, por ejemplo: reacción de un cloroformiato de clorofenilo con el alcohol apropiado, en el caso de los carbonatos mixtos (A. MOREL, Bull. Soc. Chim. France (3), vol. 21, pág. 827-23, 1899 y patente norteamericana Nº 3.152.168, del 5 de Septiembre de 1961); o aún, para la obtención de carbonatos de
10. bis-(clorofenilo), acción de fosgeno sobre el clorofenol apropiado, en presencia de un aceptor de ácido clorhídrico.

- Los ésteres carbónicos de la fórmula (I) han demostrado ser extremadamente eficaces tanto para inhibir el desarrollo de las larvas de insectos como para exterminar a los
15. propios insectos. Su campo de utilización es vasto, dado que las termitas atacan no solamente la madera y las substancias celulósicas, sino también los materiales más diversos. Sin embargo, se ha comprobado que esta eficacia es particularmente
20. interesante para la protección de las materias plásticas en efecto, generalmente resulta difícil hallar termiticidas que satisfagan los criterios exigidos para los tipos de presentación y utilización de los plásticos, a saber: excelente compatibilidad del insecticida con el polímero elegido,
25. ausencia de fenómenos de migración del protector hacia la



superficie del polímero, posibilidades de trabajo y de transformación de la materia plástica en objetos moldeados, ausencia de fenómenos en coloración parásita, etc.

- Las composiciones a base de polímeros que son
5. posibles de protegerse de manera eficaz y duradera contra el ataque y la destrucción de las termitas son extremadamente variadas y pueden presentarse en las formas más diversas. Entre las clases de sustancias macromoleculares cabe citar las poliolefinas, las poliamidas, las resinas
10. fenoplásticas y aminoplásticas, las resinas vinílicas y acrílicas, las resinas epóxicas, los compuestos poliestirénicos, las poliureas y los poliuretanos, etc. Estas materias plásticas pueden ser del tipo de los plastómeros, de los elastómeros, de las resinas termoendurecibles, de las
15. materias celulares, etc. Además, las composiciones que las contienen pueden presentarse en formas de utilización diferentes, como polvos para moldeo, objetos configurados, tales como hojas, placas, paneles, fibras e hilos, revestimientos, colas y adhesivos, espumas y objetos esponjosos, barnices y pinturas.
- 20.

- Las proporciones de los termiticidas según el invento que se han de incluir en las composiciones para proteger son evidentemente función de numerosos factores, como: el tipo de polímero, la concentración de éste en la
25. composición que lo contiene, el modo de aplicar y utilizar



- esta composición, etc. A causa de ello, las dosis de agente activo son variables, aunque el experto puede determinarlas fácilmente en cada caso particular. Sin embargo, se ha comprobado que, como demuestran los Ejemplos que
5. siguen, las cantidades de termiticida deben, para que se alcance una protección total y definitiva, llegar al 2% a lo menos (y de preferencia al 3% a lo menos) del peso total de la composición que se ha de tratar.
- La incorporación de la substancia activa al polí-
10. mero o a las formulaciones a base de polímeros puede efectuarse en cualquiera de las fases de fabricación y de transformación de dicho polímero. Una modalidad de aplicación particularmente práctica consiste en añadir el éster de
15. clorofenilo a las formulaciones a base de polímero justamente antes de emplearlas o de transformarlas en objetos configurados. Así, por ejemplo, se puede añadir el producto a los gránulos de plastómeros antes de someterlos a conformación, o aún a las mezclas generatrices de cauchos, al mismo tiempo que las cargas, los pigmentos y diversos ingre-
20. dientes. Cuando las composiciones a base de homopolímeros o copolímeros se presentan en forma de pastas, dispersiones o emulsiones listas para empleo (caso, por ejemplo, de los plastisoles, los mástiques, los adhesivos y las colas, etc.), basta dispersar por agitación el agente insecticida según
25. rar directamente el éster de clorofenilo a los reactivos



destinados a formar la composición polimérica; esta modalidad de empleo es particularmente ventajosa en el caso de la fabricación de espumas plásticas, como urea/formol, poliuretanos, etc., o aún de barnices del tipo de poliéster o poliuretano.

5. Cabe subrayar, por otra parte, que la protección contra los insectos conferida por la utilización de los ésteres según este invento no se limita, en ciertos casos, a las sustancias macromoleculares en sí, sino que se extiende a los ingredientes utilizados en las formulaciones, como por ejemplo partículas o desechos de madera u otras sustancias celulósicas utilizadas como cargas, lo mismo que a los soportes sobre los cuales se aplican los revestimientos, los barnices o las pinturas que ya se han tratado contra las termitas.

10. Los ejemplos que siguen, en los cuales se ilustra las modalidades de aplicación y la eficacia de gran número de productos de la fórmula (i), tomados de las subclases más variadas, en composiciones de polímeros de los tipos y modos de presentación más diversos, muestran como puede llevarse a la práctica el invento.



EJEMPLOS Nº 1 a 14

Para el conjunto de ensayos realizados se utilizó como variedad de termitas una especie particularmente devastadora, la reticulitermes lucifugus santonensis.

5. La colonia de termitas (en número de 210, de ellas 200 obreras, 6 ninfas y 4 soldados) se introdujo en un tubo de vidrio que contenía arena humedecida y estaba provisto de la probeta con muestra de ensayo según las indicaciones de la norma francesa NF. X. 41-505 (de Diciembre de 1965), salvo que la muestra de madera estaba aquí substituida por una hoja de la materia plástica en examen (de 1 mm de espesor) o, en el caso de composiciones del tipo de colas, adhesivos o barnices, por una capa de la composición depositada, ya sea entre varios soportes de
10. madera, ya sea sobre todas las caras de un mismo soporte.
- 15.

- Para todas las composiciones a base de polímeros, el contacto con las termitas, en las condiciones de la norma anterior, se prolongó durante dos meses salvo para las composiciones celulares (espumas plásticas), con las cuales se juzgó suficiente un período de 8 días, por la escasa
20. dureza de estos materiales. Como se comprende, cada experimento se dobló con un ensayo testigo hecho con la misma formulación pero en ausencia de termiticida según el invento. Además, a título ilustrativo se efectuaron para cierto número



de composiciones de polímeros ensayos comparativos entre los productos de la fórmula (I) y ésteres ya conocidos de ácidos grasos alifáticos y clorofenoles.

Para ilustrar la eficacia de los ésteres según

5. este invento, se experimentaron los productos siguientes, cuyas estructuras presentan las más diversas variaciones:
 - I - Carbonato de bis-(dicloro-2,4-fenilo)
 - II - Carbonato de bis-(tricloro-2,4,6-fenilo)
 - III - Carbonato de bis-clorofenilos en el que los clorofenilos se derivan de una mezcla de dicloro-2,4-fenol, dicloro-2,6-fenol y tricloro-2,4,6-fenol.
 10. IV - Carbonato de metilo y de dicloro-2,4-fenilo.
 - V - Carbonato de metilo y de pentaclorofenilo.
 - VI - Carbonato de etilo y de pentaclorofenilo.
 15. VII - Carbonato de propilo y de dicloro-2,4-fenilo.
 - VIII - Carbonato de butilo y de dicloro-2,4-fenilo.
 - IX - Carbonato de butilo y de tricloro-2,4,6-fenilo.
 - X - Carbonato de butilo y de pentaclorofenilo.
 - XI - Carbonato de butilo y de clorofenilos del mismo
 20. tipo que el producto III.
- Productos de la técnica ya conocida (a título de comparación):
 - XII - Laurato de tricloro-2,4,6-fenilo
 - XIII - Laurato de pentaclorofenilo.
25. Por lo demás, se estudió la protección de las



materias plásticas de las formulaciones a base de substancias macromoleculares de los tipos siguientes:

- A. Plastisol de cloruro de polivinilo de la composición siguiente:
5. Polímero (marca registrada SOLVIC 336) : 100 partes (en peso)
Ftalato de dioctilo : 100 partes " "
Fosfito de trifenilo : 0,13 partes " "
Resina epóxida (marca EPIKOTE)834 : 1,0 partes " "
10. Laurato de Ba y Cd (estabilizador) : 1,5 partes " "
- B. Compuesto de cloruro de polivinilo de la composición siguiente:
15. Polímero (SOLVIC 235) : 100 partes (en peso)
Ftalato de dioctilo : 50 partes " "
Resina epóxida : 1,0 partes " "
Laurato de Ba y Cd : 1,5 partes " "
- C. Polietileno de alta presión
- D. Policamida del tipo NYLON 6-6.
20. E. Copolímero de estireno (90%)/butadieno (10%) (polímero de "choque")
- F. Copolímero cauchoso de etileno (30%)/propileno (70%)
- G. Copolímero cauchoso de estireno (25%)/butadieno (75%)
- H. Elastómero de neopreno
25. I. Polibutadieno cis (elastómero)



- K. Espuma fenoplástica (f. nol-formol)
- L. Cola aminoplástica (urea-formol)
- M. Barniz de poliuretano (poliéter y diisocianatos de tolueno).

En el caso de los plásticos A a G, el termicida según el invento se incorporó al polímero en el momento de la fabricación de los gránulos y luego se configuró el polímero tratado, dándole forma de hojas, para realizar las probetas de muestra citadas antes. Para la espuma fenólica K y el barniz poliuretánico M, se introdujo el termicida en los reactivos de formación de los polímeros y después se realizaron: para K, plaquitas de muestra de 30 mm de espesor; y para M, películas de 100 micras de espesor, depositadas sobre todas las caras de plaquitas con las dimensiones de la norma adoptada. Por último, en el caso de la cola L, el agente activo según el invento se dispersó en la propia cola, que se utilizó, a razón de 200 g/m^2 , para servir de adhesivo entre pequeños panales de contrachapado de 3 mm de espesor, con los cuales se constituyeron plaquitas de 9 mm de espesor que sirvieron de probetas según la norma.

Los resultados obtenidos para el conjunto de los experimentos están resumidos en la tabla que sigue:



Nº de los ensayos	Termiticida	Polímero	Proporción termiticida/polímero (% en peso)	Observaciones
5.	I	A	2	erosión superficial y presencia de una perforación
			3	probeta intacta
			4	probeta intacta
		no	A	0
10.	II	A	2	varias erosiones superficiales
			3,5	probeta intacta (superficie lisa)
	XII	A	4	3 perforaciones y numerosas erosiones
	III	B	2	ataque grave: 2 perforaciones
3			ligeras erosiones superficiales	
4			probeta intacta	
15.	no	B	0	ataque muy grave: probeta atravesada en 6 o 7 puntos
	IV	I	2,5	ataque ligero: 2 o 3 erosiones
			3,5	probeta intacta
20.	no	I	0	probeta perforada en 3 puntos
	IV	L	2	ataque mediano: 1 o 2 galerías de algunos milímetros
			3,5	probeta intacta
	no	L	0	5 o 6 perforaciones
7	V	E	2	algunas erosiones superficiales



Nº de los ensayos	Terminada	Polímero	Proporción termiticida/polímero (% en peso)	Observaciones	
5.	no	E	3	probeta intacta	
	no	E	0	probeta atravesada de lado a lado, totalmente calada al cabo de 2 meses	
8	XIII	E	3	probeta perforada en 4 puntos	
9	VI	G	1,5	varias erosiones superficiales	
			2,5	probeta intacta	
10.	no	G	0	película perforada en varios puntos	
10	VII	M	1,5	ataque ligero; presencia de 1 o 2 galerías	
			2,5	algunas erosiones superficiales	
			3	probeta intacta	
15.	no	M	0	probeta atravesada en varios puntos	
11	VIII	F	2	ataque muy ligero: 1 o 2 erosiones superficiales	
			3,5	probeta intacta	
	no	F	0	probeta atravesada en 3 puntos y erosiones generalizadas	
20.	12	IX	C	1,5	erosiones superficiales
			2	probeta intacta	
	no	C	0	probeta atravesada: 4 perforaciones y numerosas galerías	
13	XII	C	2	probeta perforada y con galerías	
25.			4	presencia de 3 perforaciones de 1 mm de diámetro	



	Nº de los ensayos	Termiticida	Polímero	Proporción termiticida/polímero (% en peso)	Observaciones
5.	14	X	H	1,5	probeta perforada en 2 puntos
				3	probeta intacta
	15	no	H	0	probeta perforada por 4 galerías
		XI	D	2	varias erosiones superficiales.
10.				3	todavía 1 o 2 erosiones en la superficie
				3,5	probeta intacta
	16	no	D	0	probeta perforada en varios puntos
		IV	K	1,5	ataque ligero: varias erosiones
15.				2,5	probeta intacta
			K	0	probeta totalmente degradada antes del final del ensayo de 2 meses

20. Como puede verse por las cifras y lo resultados que anteceden, todos los ésteres carbónicos ensayados, números I a XI, pertenecientes a la fórmula general (I) según el invento, se han mostrado plenamente eficaces como termiticidas para dosis del orden de 2,5 a 3,5% respecto al peso total de la formulación de polímero. En cambio, la utilización los mismos porcentajes de ésteres de clorofenilo y ácidos grasos, como los lauratos de clorofenilo ya cono-



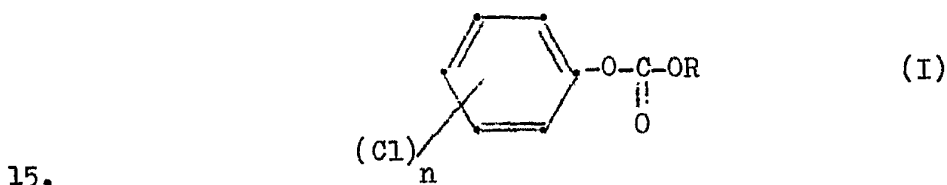
cidos para este empleo (productos XII y XIII), ha conducido ciertamente a una protección muy ligera de la materia plástica en relación a los ensayos testigos; pero la eficacia de tales ésteres está lejos de ser comparable a la de los termiticidas según este invento, como lo muestran los ensayos comparativos números 2 y 3, 7 y 8, 12 y 13.



N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente francesa nº PV. 151.634 del 13.5.68:

5. 1. Procedimiento para proteger del ataque de las termitas materiales de todo tipo pasibles de ser degradados por la acción de dichos insectos, caracterizado por incorporarse a estos materiales una proporción eficaz de un éster carbónico a los menos, de clorofenilo perteneciente a la fórmula general:
- 10.



en la que R representa un resto carbohidratado, de preferencia un radical alquílico o el radical

- 20.
-
- The diagram shows a benzene ring with a double bond on the left side. On the right side, there is a line representing 'n' chlorine atoms, labeled '(Cl)_n'.
- mientras que n es un número entero que puede asumir los valores de 1 a 5.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se aplica muy particularmente a la



protección de composiciones y formulaciones a base de polímeros tales como plastómeros, elastómeros, objetos celulares, adhesivos y colas, revestimientos, barnices y pinturas, en forma de objetos configurados o aún de soluciones, dispersiones y emulsiones listas para el uso.

5. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado en que la dosis de éster según 1) que se ha de utilizar alcanza al 2%, a lo menos, del peso del material o de la composición que se ha de proteger.

10. 4. Procedimiento para proteger del ataque de las termitas materiales de todo tipo.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 18 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 12 MAYO 1969

p.a.

JAIME ISERN

p. p.

Firmado: LUIS REY PADILLA