

PATENTE DE INVENCION

ICI Case PP, 26955-SPAIN

437198

Int. Cl.: C09D

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPOSICIONES DE
REVESTIMIENTO DE SUPERFICIES CON PROPIEDADES
INSECTICIDAS

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad
británica, residente en Imperial Chemical House,
Millbank, London, S.W.1., Inglaterra.

Esta invención se relaciona
con un procedimiento para la preparación de com-
posiciones de revestimiento de superficies, a
base de insecticidas.

5

Si bien se ha propuesto con

anterioridad incorporar sustancias insecticidas en pinturas y composiciones de revestimiento para superficies, similares, estas propuestas no han sido siempre satisfactorias a la hora de ponerse en práctica. En la actualidad, los insecticidas a base de hidrocarburos clorados que pueden tener la persistencia deseada, son considerados como ambientalmente inaceptables. Cuando se han utilizado otros ingredientes activos, tales como compuestos de organofósforo, los mismos no son suficientemente estables o persistentes y no persiste el efecto insecticida durante un largo periodo de tiempo una vez aplicada la pintura. En el informe anual de Pest Infestation Laboratory danés de 1.972 (página 19), se indica que las pinturas que incorporan O,O'-tiodi-p-fenilfosforotioato de O,O,O',O'-tetrametilo, resultan ineficaces a la hora de controlar mosquitos, mencionándose que aquellas pinturas que contienen fenitrothion o dimetoato resultaron activas seis días después de la aplicación. Sin embargo, para que realmente tengan utilidad, el efecto insecticida debe persistir durante varias semanas y con preferencia durante varios meses.

Se ha descubierto ahora que ciertos insecticidas de organofósforo son de hecho muy útiles para su incorporación en composiciones de revestimiento para superficies, teniendo tales composiciones ciertas ventajas con respecto a las anteriormente propuestas.

De acuerdo con la presente invención, una composición de revestimiento para superficies comprende, como ingrediente insecticida, pirimifos-metilo o pirimifos-etilo.

El pirimifos-metilo es nombre común recomendado por ISO para el O-2-dietilamino-4-metilpirimidin-6-il-fosforotioato de O,O-dimetilo y el pirimifos-etilo es el

mientos de animales y silos de grano y para el tratamiento de las superficies interiores de los contenedores de buques.

5 En un aspecto preferido de la invención, el componente insecticida se añade a la composición en una forma microencapsulada, en donde el revestimiento de la cápsula es, por ejemplo, una poliamida o poliurea reticulada o no.

10 Las composiciones de la invención pueden comprender de 0,2 a 7,5% en peso del componente insecticida, con preferencia de 0,75 a 5% en peso.

15 Las composiciones de la invención se pueden preparar añadiendo el componente insecticida en cualquier etapa conveniente durante el proceso de preparación. De este modo, en el caso de una pintura a base de aceite, un barniz o una composición de laca, el ingrediente insecticida se puede mezclar con la composición ya completada. En tales casos, el ingrediente insecticida se puede añadir en una forma sin diluir o se puede añadir como una solución en un disolvente adecuado.

20 En el caso de una pintura a base de una emulsión, el componente insecticida se dispersa normalmente en una fase acuosa, por ejemplo una dispersión acuosa que comprende 25% o 50% p/v del componente insecticida, añadiéndose a continuación a la base de molino mezclada junto con
25 la dispersión de latex polimérico, o se puede añadir a la pintura total después de mezclarse el latex polimérico con la base de molino.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención.

30 EJEMPLO I

Se prepara una composición de pintura en emulsión del modo usual, formando una base de molino por molturación conjunta de pigmento, agua y una pequeña cantidad de un agente dispersante en un molino coloidal y añadiendo entonces a la base de molino una dispersión de latex de copolímero de acetato de polivinilo/acrilato de metilo en agua, mezclándose el conjunto en un molino coloidal. A esta mezcla se añade luego una suspensión al 20% p/v de pirimifos-metilo microencapsulado, en donde las cápsulas se revisten con poliamida obtenida a partir de la condensación de cloruro de adipilo y una mezcla de etilendiamina y dietilentriamina mediante un proceso de interfases, efectuándose la adición en una proporción tal que se obtenga una cantidad de 5% p/v de pirimifos-metilo en la composición. Después de un período adicional de mezclado, para dispersar totalmente el pirimifos-metilo por la composición, se obtiene una composición de pintura en emulsión adecuada para utilizarse sobre paredes de yeso preparadas.

EJEMPLO 2

Se añade pirimifos-metilo a una composición de laca a base de nitrocelulosa, para dar una concentración de 2% en peso del insecticida en la laca.

EJEMPLO 3

Se mezcla pirimifos-metilo con una composición de barniz claro a base de poliuretano, para dar una concentración de 0,8% p/v del insecticida en el barniz.

EJEMPLO 4

Este ejemplo ilustra la preparación de una pintura insecticida en emulsión.

Se prepara un concentrado emulsionable

al 50%, del insecticida, mezclando conjuntamente los siguientes constituyentes en las proporciones establecidas.

Pirimifos-metilo	50,0% p/v
Epiclorohidrina	2,0% p/v
"Arylan" CA	5,0% p/v
"Lubrol" N.13	5,0% p/v
"Aromasol" H	hasta 100,0% p/v

"Arylan", "Lubrol" y "Aromasol" son marcas registradas. "Arylan" CA es dodecibencenosulfonato de sodio, "Lubrol" N.B. es un condensado de nonilfenol con óxido de etileno y "Aromasol" H es una mezcla de alquilbencenos.

El concentrado emulsionable se mezcla entonces totalmente con una pintura en emulsión mate "Dulux", para dar una composición de pintura en emulsión que contiene 3,2 % p/p de pirimifos-metilo. "Dulux" es una marca registrada.

EJEMPLO 5

Este ejemplo ilustra la preparación de una pintura en emulsión insecticida que incorpora pirimifos-metilo microencapsulado.

Se obtiene una suspensión acuosa que contiene 20% p/v de pirimifos-metilo microencapsulado, mediante la condensación en interfase de una mezcla de etilendiamina y dietilentriamina con una mezcla de 1,3- y 1,4-tolueno diisocianato en presencia de pirimifos-metilo. Esta suspensión se añade a una pintura en emulsión mate "Dulux", en una proporción que proporcione una pintura en emulsión conteniendo 3,2% p/p de pirimifos-metilo.

EJEMPLO 6

Se prepara una pintura en emulsión, insecticida, como en el ejemplo anterior, pero antes del mezclado en las microcápsulas, las mismas se separan del medio en el cual se prepararon, por centrifugación, y se dispersan en agua destilada para dar una pintura en emulsión que contiene 3,2% p/p de pirimifos-metilo.

EJEMPLO 7

Este ejemplo ilustra la preparación de una pintura brillante insecticida. Se añade pirimifos-metilo (de calidad técnica) a pintura brillante blanca "Dulux", en una proporción que se obtenga una pintura brillante insecticida conteniendo 3,2% p/p de pirimifos-metilo.

EJEMPLO 8

Este ejemplo compara las propiedades insecticidas de diversas formulaciones de pinturas a base de pirimifos-metilo, con formulaciones similares que incorporan fenitrotion

A continuación se indican las diversas formulaciones usadas:

A. Pintura en emulsión conteniendo pirimifos-metilo, preparada por el método del ejemplo 4.

B. Pintura en emulsión conteniendo pirimifos-metilo, preparada por el método del ejemplo 5.

C. Pintura brillante conteniendo pirimifos-metilo, preparada por el método del ejemplo 7.

D. Pintura en emulsión conteniendo fenitrotion, preparada por el método del ejemplo 4, pero utilizando fenitrotion en lugar de pirimifos-metilo.

E. Pintura brillante conteniendo fenitrotion, preparada por el método del ejemplo 7, pero usando

fenitrotion (calidad técnica) en lugar de primifos-metilo.

F. Pintura en emulsión conteniendo pirimifos-metilo, preparada por el método del ejemplo 6.

G. Pintura en emulsión sin tratar.

H. Pintura en emulsión sin tratar.

Las formulaciones A a E fueron ensayadas en las siguientes diluciones de componente insecticida: 0,1%, 0,2%, 0,4%, 0,8%, 1,6% y 3,2%.

El ensayo se efectuó como sigue. Se aplicaron películas simples de todas las pinturas, independientemente de la formulación, a placas de madera contrachapada (10 cm x 10 cm). Seis días después del pintado, las placas fueron bioensayadas con moscas comunes hembras susceptibles a los compuestos de organofósforo, utilizando dos o tres réplicas para cada dilución. En cada caso, las moscas fueron enjauladas sobre la superficie pintada y se evaluó, en intervalos en periodos de dos horas, la moribundez o muerte de las moscas.

Los resultados se indican en la siguiente tabla I.

Suponiendo que las películas de pintura tuvieran un espesor de 0,0254 mm, entonces los depósitos de pirimifos-metilo o fenitrotion de las diversas diluciones, fueron como siguen:

25	0,1%	26 mg/m ²
	0,2%	52 mg/m ²
	0,4%	104 mg/m ²
	0,8%	208 mg/m ²
	1,6%	416 mg/m ²
30	3,2%	832 mg/m ²

TABLA 1

Formulación y dilución	Porcentaje de moribundez o mortalidad después de varios periodos (Minutos)															
	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	75	90	120	
A. 0,1%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
0,2%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	7	7	7	7	13	13	
0,4%	0	0	0	0	0	0	13	20	33	40	47	60	80	93	100	
0,8%	0	0	0	27	47	73	73	73	80	80	80	87	87	87	87	
1,6%	0	53	87	93	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
3,2%	20	90	90	90	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
B. 0,1%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
0,2%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	7	7	13	
0,4%	0	0	0	0	7	20	27	33	40	60	67	80	100	100	100	
0,8%	0	0	0	0	33	53	73	80	80	80	80	93	93	100	100	
1,6%	7	7	7	40	67	87	87	87	87	93	93	93	100	100	100	
3,2%	0	0	47	80	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	

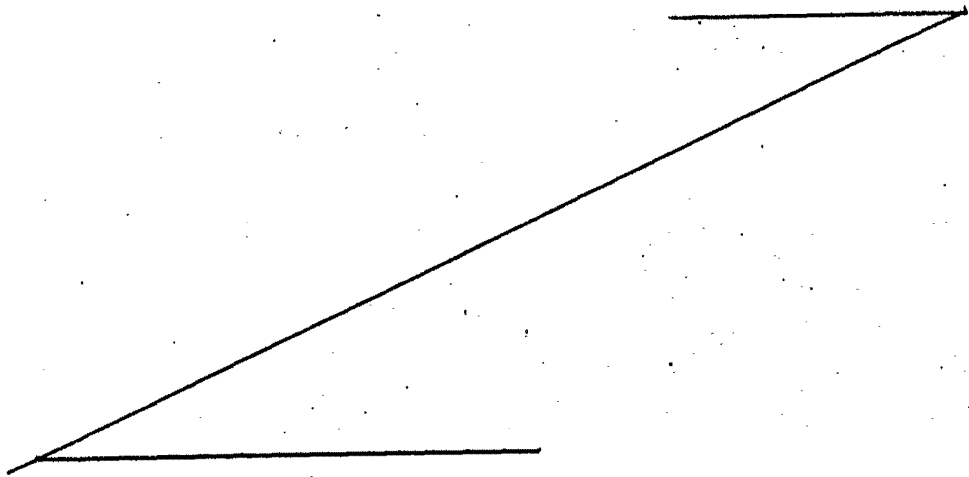
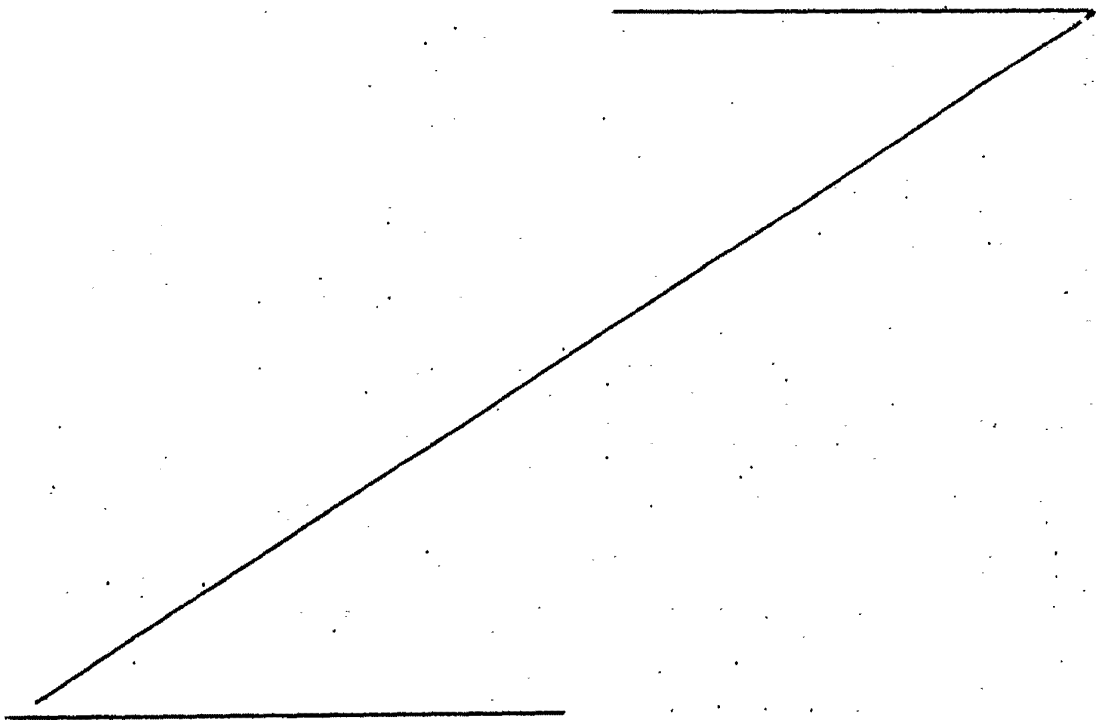


TABLA I (continuación)

Formulación y dilución	Porcentaje de moribundez o mortalidad después de varios periodos (minutos)															
	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	75	90	120	
C. 0,1%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
0,2%	0	0	0	0	0	0	7	7	20	20	20	20	33	40	47	
0,4%	0	0	0	0	27	27	47	47	47	67	67	67	67	67	73	
0,8%	0	0	0	0	20	20	33	47	80	87	87	87	100	100	100	
1,6%	0	0	0	53	60	80	93	93	93	93	93	93	100	100	100	
3,2%	0	30	60	90	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
D. 0,1%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
0,2%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
0,4%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
0,8%	0	0	0	0	0	7	7	7	13	13	13	13	20	27	33	
1,6%	0	0	0	0	0	0	7	7	13	13	13	13	20	27	33	
3,2%	0	0	0	13	33	60	60	60	60	67	67	73	87	87	93	

TABLA I (continuación)

Formulación y dilución	Porcentaje de moribundez o mortalidad después de varios periodos (minutos)															
	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	75	90	120	
E. 0,1%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
0,2%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
0,4%	0	0	0	0	0	0	0	7	7	13	13	13	13	13	13	
0,8%	0	0	0	0	27	53	60	60	67	67	67	67	67	67	67	
1,6%	0	0	0	20	40	53	53	53	53	53	53	53	67	67	73	
3,2%	0	20	30	70	70	70	70	70	70	80	80	90	90	90	100	
F. 3,2%	47	87	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
G. 0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
H. 0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	



La comparación de los resultados obtenidos para las formulaciones A y B y también para las formulaciones C y E, demuestra que se obtiene un efecto insecticida superior por el empleo de pirimifos-metilo tanto en pinturas en emulsión como brillantes, proporcionando una velocidad más rápida de moribundez o muerte de las moscas que el fenitro-
5 tion. Igualmente, debe observarse que el pirimifos-metilo es activo a proporciones más bajas de aplicación que el fenitro-
10 tion.

EJEMPLO 9

Este ejemplo ilustra la persistencia de las propiedades insecticidas de las películas de pintura a base de pirimifos-metilo. La técnica empleada es como sigue:

Se preparan alojamientos en miniatura a partir de madera contrachapada, teniendo la forma de cubos de aproximadamente 30 cm. Se cortan cuatro agujeros de 2,54 cm de diámetro en los techados, para la ventilación, y antes del inicio de los ensayos, se cubren con una red de poliéster de malla fina. Los alojamientos se pintan con la formulación a ensayar, de dos modos:

O bien se pintan dos lados y el techo (2 SC) con una sola capa, o bien una puerta en miniatura simulada, bastidor de ventana y rodapie de madera (MR). Se ensayan tres tipos de formulación, una pintura en emulsión, una pintura brillante (cada una de ellas preparada como en el ejemplo anterior, excepto que contenían 5% p/p de pirimifos-metilo) y una pintura de resina epoxi. Esta última se prepara mezclando pirimifos-metilo técnico con la base epoxi antes de la adición de la solución activadora. En cada caso, se lleva a cabo una comparación con los alojamientos pintados

con la formulación de pintura correspondiente sin ningún ingrediente insecticida (control), evaluándose cada tratamiento como la media de dos réplicas.

5 Se introducen moscas y cucarachas en los alojamientos en diversos intervalos después de la pintura y se determina la mortalidad después de 24 horas y adicionalmente, en ciertos casos, después de dos horas. Los resultados, que se ofrecen en las tablas 2 y 3, demuestran que el efecto insecticida de las pinturas a base de pirimifos metilo
10 persiste durante al menos 7 meses:

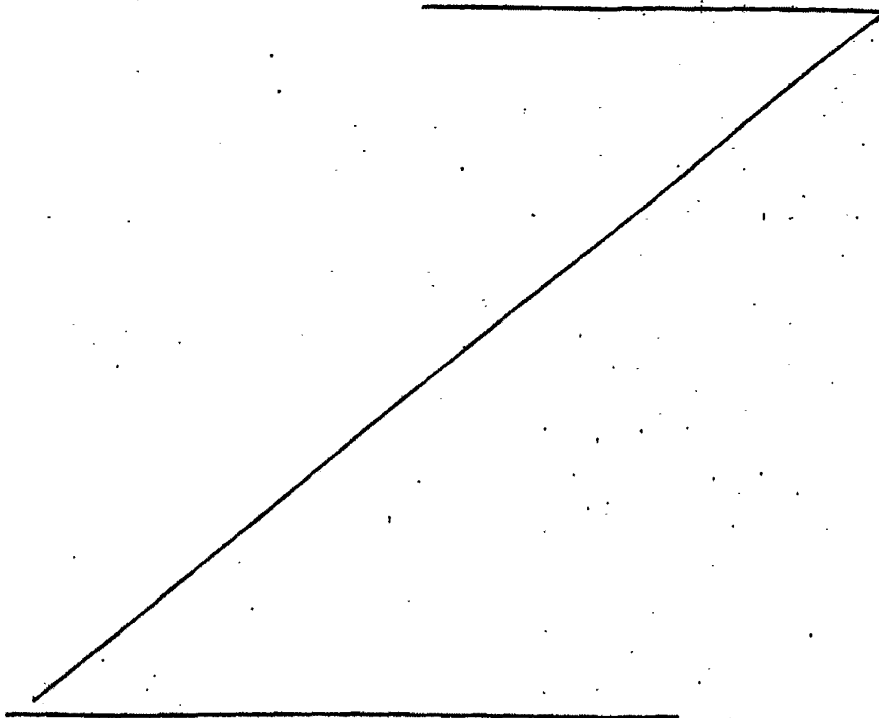


TABLA 2.

Antigüedad de la superficie pintada	% de mortalidad de moscas después de una exposición durante 24 horas							
	Pintura brillante			Pintura en emulsión		Pintura de resina epoxi		
	2SC	M ^{lt}	Control	2SC	Control	2SC	MR	Control
1 día	100	100	5	100	8	100	58	0
1 semana	100	100	0	100	0	100	63	0
3 semanas	100	100	3	100	10	80	8	5
5 semanas	100	100	10	100	15	86	3	23
7 semanas	100	100	-	100	-	-	-	-
9 semanas	100	100	15	100	5	-	-	-
11 semanas	100	100	20	100	8	-	-	-
13 semanas	100	100	33	100	23	-	-	-
16 semanas	100	100	23	100	23	-	-	-

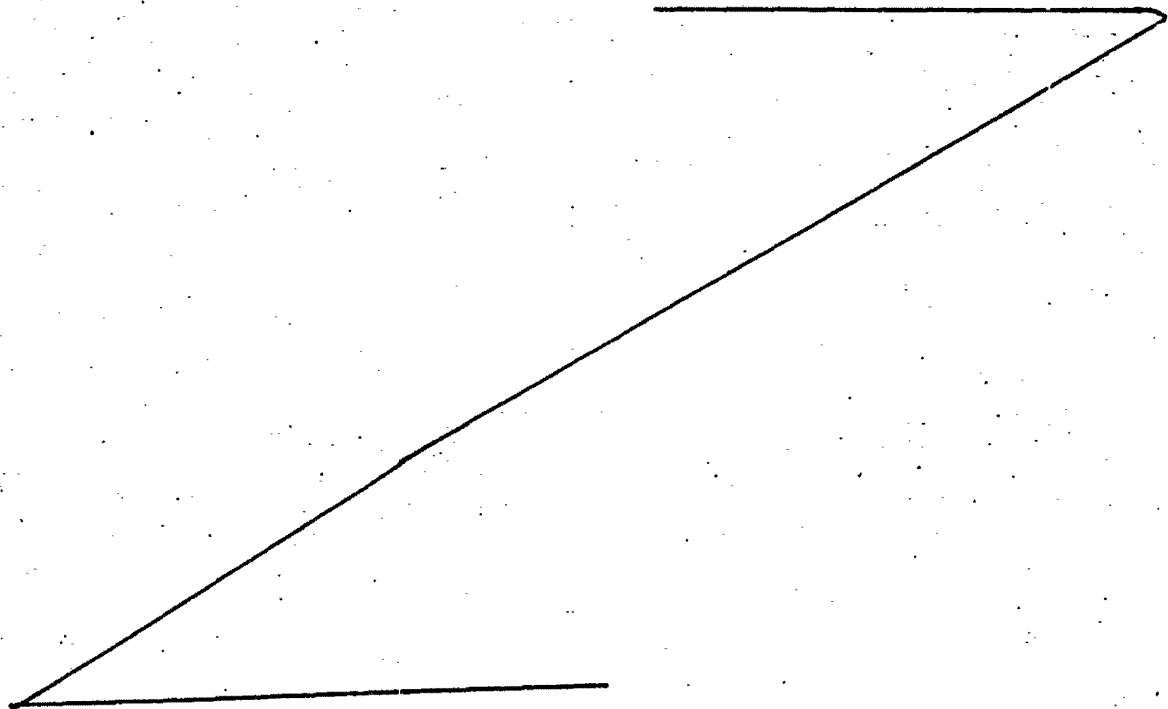
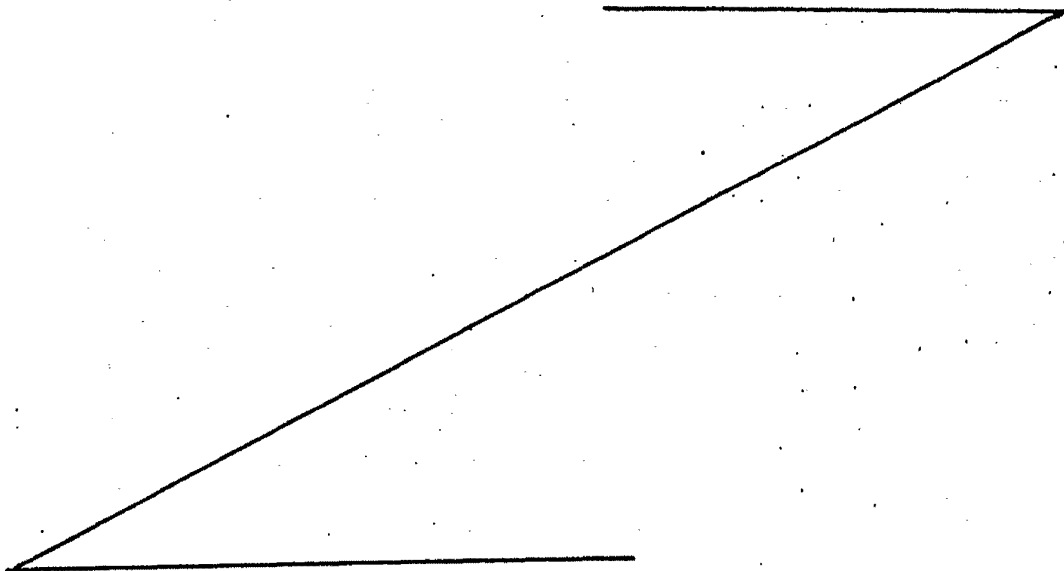


TABLA 3

Antigüedad de la superficie pintada	% de mortalidad de moscas y cucarachas después de una exposición durante 2 y 24 horas								
	Pintura brillante			Pintura en emulsión		Pintura de resina epoxi			
	2SC	MR	Control	2SC	Control	2SC	MR	Control	
6 meses									
moscas (24 hrs)	100	100	3	100	5	-	-	-	
cucarachas (24 hrs)	100	100	20	100	10	-	-	-	
7 meses									
moscas (2 hrs)	100	78	0	100	3	3	-	0	
Moscas (24 hrs)	100	100	3	100	5	88	-	3	
cucarachas (2 hrs)	0	5	0	0	0	0	-	0	
cucarachas (23 hrs)	100	100	0	100	5	100	-	0	



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, 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 Inglaterra bajo el número 18614/74, de fecha 29 de abril de 1.974, 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 COMPOSICIONES DE REVESTIMIENTO DE SUPERFICIES CON PROPIEDADES INSECTICIDAS; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento para preparar composiciones de revestimiento de superficies con propiedades insecticidas, caracterizado porque comprende mezclar, en una composición de revestimiento de superficies seleccionada entre pintura, temple, lechada de color incluyendo lechada de cal, barniz y composiciones de laca, pero excluyendo las composiciones de tinta de impresión, adaptada para aplicarse mediante brocha, rodillo o pulverización sobre una superficie a proteger o pintar, de 0,2 a 7,5% en peso de un componente insecticida elegido entre pirimifos-metilo o pirimifos-etilo, teniendo dicho componente insecticida la forma de (a) un material técnico que prácticamente esta libre de disolvente, (b) una suspensión acuosa de pirimifos-metilo o pirimifos-etilo microencapsulado o (c) una emulsión acuosa concentrada de pirimifos-metilo o pirimifos-etilo.

2.- Procedimiento para preparar composiciones de revestimiento de superficies con propiedades insecticidas; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 17 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, -7 NOV. 1975

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

L. HUMEZ ACEBO Y MOJER
Firmado: L. Gaeta Ferrández

