

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

ES	(11) NÚMERO	44 6655	A1
	(21) FECHA DE PRESENTACION		

P.- 62.656

France No.
75 10373

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NÚMERO		
75/10373	3-4-75	Francia

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07D ; B27K	

(64) TÍTULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UN PRODUCTO FILMÓGENO"

(71) SOLICITANTE (S)

SOCIETE INDUSTRIELLE DES PRODUITS CHIMIQUES "LUMER"

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

16, Rue Paul Bert, 93170 BAGNOLET, Seine-Saint-Denis, Francia

(72) INVENTOR (ES)

Frédéric Lumer

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ

1

5 La invención concierne a un producto filmógeno para la protección de las maderas labradas contra los xilófagos y que contiene a este efecto insecticidas cíclicos halogenados, así como a procedimientos de preparación de este producto filmógeno.

10 Es conocida la protección de las maderas labradas contra los xilófagos, tales como las carcomas o gusanos de la madera responsables del apolillado, las termitas, y el capricornio parásito de las maderas resinosas por recubrimiento con una solución en hidrocarburos, particularmente aromáticos, de insecticidas cíclicos halogenados.

15 Entre estos insecticidas cíclicos halogenados se puede citar el difenil-dicloro-tricloroetano conocido bajo las siglas DDT, el hexaclorociclohexano o lindano o HCH, el hexaclorohexahidrodimetanonafthaleno o aldrin, el hexacloropoxioctahidrodietanonaftaleno o dieldrin, el octocloro
20 hexahidrometanoindeno o clordano, y el heptaclorotetrahidroendometanoindeno conocido bajo el nombre de heptacloro.

25 Sin embargo, estos insecticidas cíclicos halogenados no son eficaces más que en contacto directo con los insectos xilófagos. Ahora bien, éstos viven y se multiplican en el interior de las maderas, las cuales minan, mientras que la superficie, en la que se halla depositado el insecticida, se ve poco atacada y no presenta más que algunos orificios, entradas de las galerías por donde han penetrado los
30 primeros xilófagos. Estas galerías de penetración, que permiten la respiración de los xilófagos, son insuficientes para

1 ra asegurar la penetración profunda de los insecticidas. De
ello resulta que el recubrimiento con los insecticidas co-
nocidos asegura una cierta protección contra los primeros
ataques de la madera, pero es prácticamente ineficaz sobre
5 las maderas ya atacadas.

Es preciso hacer notar, además, que los insectici-
das antes citados no están unidos eficazmente a la superfi-
cie de las maderas recubiertas después de la evaporación de
los disolventes, de tal suerte que particularmente para las
10 maderas labradas expuestas a la intemperie, la protección
superficial no es de muy larga duración.

Es igualmente conocido el tratamiento de las made-
ras labradas atacadas por los xilófagos por inyección a pre-
sión de insecticidas en la masa de las piezas de madera. Es-
tos tratamientos son costosos y no son eficaces más que con
15 especies de madera de estructura poco tupida. Se pueden tra-
tar las maderas preventivamente antes del ensamblaje, pero
los tratamientos curativos por inyección en las maderas en-
sambladas deterioran el aspecto de estas maderas. Estos tra-
20 tamientos dejan huellas poco estéticas intolerables sobre
maderas labradas que desempeñen una función ornamental (en-
maderados visibles, muebles).

La sociedad solicitante ha descubierto que era po-
sible proteger las maderas labradas, de modo curativo al
25 igual que preventivo asociando una resina filmógena reticu-
lable al aire con los insecticidas cíclicos halogenados pre-
viamente citados en un disolvente. En efecto, después del
embadurnado de las maderas con el producto resultante de la
asociación, y la evaporación del disolvente, la reticulación
30 de la resina deja en la superficie de las maderas embadurna-

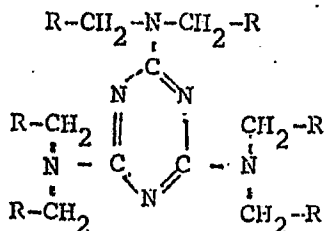
1 das una capa continua, adherente o impermeable a los gases
que fija los insecticidas en la superficie. Esta capa obtu-
ra las entradas de las galerías y provoca la asfixia de los
xilófagos presentes en las maderas. Por otra parte, al cons-
5 tituir esta capa una barrera tóxica para los xilófagos, las
tentativas de penetración de la capa, tanto desde el exte-
rior para un ataque de la madera, como desde el interior pa-
ra escapar a la asfixia, provocan la destrucción de los xiló-
fagos.

10 Es un resultado sorprendente que la asociación de
una resina filmógena y un insecticida que actúa por contac-
to ejerza una acción más eficaz y particularmente en profun-
didad que el insecticida solo, dado que parecería que la re-
sina filmógena que recubre el insecticida sustraería, por
15 un lado, la mayor parte de este insecticida del contacto con
los xilófagos, y por otro lado se opondría a la penetración
del insecticida en profundidad. De hecho, por una parte la
resina filmógena permite disponer de una mayor cantidad de
insecticida que se ha hecho fuertemente adherente a la ma-
20 dera, y por otra parte poner los xilófagos en situación de
ser destruidos en profundidad por asfixia, o bien de venir
a perecer al acometer la barrera superficial tóxica para es-
capar a la asfixia.

25 Por lo demás, la resina filmógena debe ser compa-
tible con los insecticidas cíclicos halogenados, y dejar des-
pués de la evaporación del disolvente y reticulación una pe-
lícula continua tenaz y flexible para adaptarse a las defor-
maciones de la madera sin romperse. Es deseable que la pe-
lícula sea transparente y mate para no modificar sensible-
30 mente el aspecto natural de la madera. Es particularmente

1 ventajoso para la facilidad de utilización que el producto pueda extenderse con pincel o con pistola o por remojo, y tenga una conservación prolongada en el recipiente.

5 La invención tiene por objeto un producto filmógeno para la protección de las maderas labradas contra los xilófagos y que contiene a este efecto insecticidas cíclicos halogenados que aportan una solución a los problemas antes citados, caracterizado por el hecho de que contiene, en un disolvente constituido en parte al menos por hidrocarburos aromáticos y en asociación con los insecticidas precitados un poliéter reticulante en contacto con el aire y formado por condensación mixta de al menos dos derivados de hexahidroximetilmelamina de fórmula general'



20 en la que al menos la mitad como promedio de los radicales R son hidroxilos, mientras que para al menos un primer derivado el resto de los radicales R se selecciona del grupo que comprende halógenos y alcoxi que contienen 1 a 8 átomos de carbono, y que para al menos un segundo derivado el resto

25 de los radicales R se selecciona del grupo que comprende carboxialcoholes y carboxiaminoalcoholes que contienen de 12 a 18 átomos de carbono.

30 Se conocían ya condensados poliéteres de este género, utilizados para impermeabilizar fibras textiles por impregnación y reticulación en caliente. Se ha reconocido

1 que estos condensados, solubles en los mismos disolventes
que los insecticidas cíclicos halogenados, eran suscepti-
bles de una conservación larga en solución mientras que se
5 reticulaban progresivamente después de la evaporación del
disolvente, al simple contacto con el aire, sin elevación
de temperatura ni intervención de catalizadores susceptibles
de reaccionar con los insecticidas. Las películas obteni-
das eran continuas, flexibles, sensiblemente transparentes
y mates, de tal modo que al mismo tiempo que conservaban prác-
10 ticamente el aspecto inicial de la madera sobre la cual es-
taban extendidas, las fisuras y entradas de galerías de los
insectos xilófagos eran eficazmente obturadas. La presencia
de las cargas de insecticidas no modificaba de manera impor-
tante las propiedades filmógenas, en tanto que los insecti-
15 cidas cíclicos halogenados no se alteraban en contacto con
el poliéter en solución.

Con preferencia, el poliéter está constituido por
condensación de 1 a 9 partes en peso de un primer derivado
con 3 partes en peso de un segundo derivado, mientras que
20 el insecticida cíclico halogenado se añade a razón de 5 par-
tes en peso por cada 9 a 30 partes de poliéter.

Se pueden citar entre los primeros derivados la
hexahidroximetilmelamina, y el éter butílico de la hexahidro-
ximetilmelamina, con al menos tres funciones alcohol libres
25 como promedio.

Los segundos derivados preferidos son ésteres de
aminoácidos grasos, tales como los ácidos aminoestearico y
aminoláurico con sustitución amino en el extremo de la ca-
dena, con la hexahidroximetilmelamina.

30 La invención tiene igualmente por objeto un proce-

1 dimiento de preparación de un producto filmógeno antes ci-
tado, según el cual se disuelven el primer y el segundo
derivados en un carburo aromático, se calienta a una tem-
peratura comprendida entre 50 y 100°C durante 2 a 8 horas,
5 se elimina el agua formada que se separa del hidrocarburo
disolvente, se diluye con esencia mineral, se disuelve el
insecticida cíclico halogenado, y se ajusta el pH del pro-
ducto final entre 6 y 7 por adición de un ácido.

10 Este ácido puede ser ácido clorhídrico, acé-
tico o tartárico.

Ventajosamente, se añade un agente ácido
de condensación después de la disolución de los derivados
primero y segundo, en tanto que el pH sigue siendo supe-
rior a 7. Este agente de condensación puede ser ácido
15 clorhídrico, bórico o benzoico.

La invención considera igualmente los recu-
brimientos protectores de las maderas labradas obtenidos
por reticulación de los productos filmógenos antes cita-
dos.

20 Las características y ventajas de la inven-
ción resaltarán, por otra parte, de la descripción que
seguirá, ilustrada por ejemplos.

EJEMPLO 1

25 En un recipiente de reacción calentado al
baño maría, se vierten 110 kg de tolueno, se añaden 30 kg
de hexahidroximetilmelamina parcialmente condensada por
deshidratación, y luego 50 kg de hexahidroximetilmelamina
esterificada en aproximadamente tres funciones alcohol
30 por ácido aminoestearico y se calienta durante 4 horas

1 aproximadamente a 85°-90°C; el agua formada en el curso
de la condensación se separa del tolueno y se elimina por
decantación. Después de refrigeración y transferencia a
un recipiente de dilución, se añaden 400 kg de esencia
5 mineral y luego 25 kg de hexaclorociclohexano (lindano).
El pH se ajusta luego a aproximadamente 7 con ácido acéti-
co.

EJEMPLO 2

10 En un recipiente de reacción provisto de
doble envolvente, calentado con vapor y equipado con un
separador de agua y un agitador, se vierten 125 kg de xile-
no, 65 kg de hexahidroximetilmelamina y 65 kg de éster
aminoesteárico de hexahidroximetilmelamina con aproxima-
damente tres funciones alcohol libres. Se calienta con agi-
15 tación a 85°-90°C durante 4 horas. En este momento exis-
ten en el separador aproximadamente 4 kg de agua, que se
eliminan. Se transfiere el condensado en solución en xile-
no a un recipiente de dilución y se añaden 250 kg de esen-
cia mineral, y a continuación 35 kg de diclorodifeniltri-
20 cloroetano (DDT). Se ajusta el pH a las proximidades de
7 con ácido acético.

EJEMPLO 3

25 En un reactor equipado con un separador de
agua se vierten 250 kg de benceno y 120 kg de un éter mix-
to que corresponde sensiblemente a una trihidroximetiltri-
butoximetilmelamina. Se inicia una condensación por deshi-
dratación durante tres horas hacia 50°C, a presión infe-
rior a la atmosférica. Se añaden 85 kg de éster aminoláu-
30 rico de la hexahidroximetilmelamina que tiene como prome-

1 dio tres funciones alcohol libres, y 1 kg de ácido benzoico. Se calienta a 80-90°C durante otras 3 horas. Se elimina el agua formada que se encuentra en el separador. Después de enfriamiento, se añaden 50 kg de aldrin (hexacloro
5 hexahidrodimetanonaftaleno). La solución se diluye a continuación con esencia mineral para ajustar la viscosidad a los valores requeridos para los procedimientos de aplicación.

10 Los productos filmógenos obtenidos son estables en solución y pueden conservarse largo tiempo en esta forma. Pueden añadirseles colorantes, los cuales son con preferencia colorantes ácidos derivados de la guanidina, a fin de teñir las maderas sobre las cuales se aplicarán aquéllos.

15 Después de la aplicación por un procedimiento conocido, por ejemplo mediante pincel, tampón, por pulverización o por remojado, la evaporación consecutiva del disolvente deja una capa continua cerosa de poliéter cargado de insecticida. El poliéter, en contacto con la
20 atmósfera, se reticula y da una capa endurecida y mate, dejando a la madera un aspecto natural.

25 Debe resaltarse que la primera condensación en caliente en el disolvente aromático por formación de cadenas éter-óxido y eliminación de agua se ve favorecida por el hecho de operar en medio no miscible con el agua. La velocidad y el grado de condensación obtenidos se regulan, por un lado por el pH del medio de reacción, y por otro lado por la temperatura y la duración de la condensación. Igualmente, la velocidad de reticulación del producto aplicado en contacto con la atmósfera depende del
30

1 pñ final. La flexibilidad de la capa final se debe en
gran parte a los grupos aminoácidos grasos por "lubrifi-
cación interna". La reticulación progresiva de la resi-
na así plastificada da nacimiento a una capa final adhe-
5 rente y tenaz, poco tensa como lo muestra su aspecto ma-
te, que asegura un taponamiento eficaz y duradero de las
fisuras y entradas de las galerías anteriores excavadas
por los xilófagos.

10 Los productos de acuerdo con la invención
resultan, por tanto, eficaces para la protección de las
maderas labradas contra los ataques producidos por los
insectos xilófagos, tanto de modo preventivo por la pre-
sencia de una barrera tóxica continua infranqueable entre
los insectos y la madera, como de modo curativo para des-
15 truir los xilófagos ya instalados en las maderas, bien
sea por asfixia en profundidad de la madera, bien por en-
venenamiento en el curso de las tentativas de evasión pa-
ra escapar a la asfixia.

20 Se apreciará la combinación de los medios
de destrucción de los insectos xilófagos resultante de
la asociación de una resina filmógena con un insecticida
de contacto para formar una barrera tóxica. En lugar de
limitarse a proteger la superficie, por aplicación local
de un insecticida, o de perseguir a los xilófagos por in-
25 yección profunda, se incita a los xilófagos a abandonar
las profundidades de la madera para venir a ponerse ellos
mismos en contacto con el insecticida.

30 Por lo demás, es posible aumentar la toxi-
cidad de la barrera utilizando derivados de hexahidroxi
metilmelamina en los cuales un cierto número de hidroxil

1 los han sido reemplazados por un halógeno, particularmen-
te el cloro. La toxicidad propia de la resina filmógena
halogenada permite, bien sea aumentar la eficacia del pro-
ducto filmógeno, o bien conservar una eficacia comparable
5 con reducción de la cantidad de insecticida añadida.

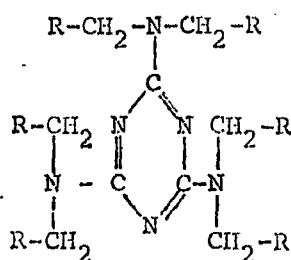
Bien entendido, la invención no se limita
a los productos y procedimientos descritos. Pueden apar-
tarse numerosas variantes a la invención, tanto en las
proporciones y composiciones de los productos de base,
10 como en las condiciones de condensación o en las concen-
traciones de los productos finales, sin salirse sin embar-
go del marco de la invención.

REIVINDICACIONES

15
20
Los puntos de invención, propia y nueva,
que se presentan para que sean objeto de esta solicitud
de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son
25 los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª. Un procedimiento de preparación de
un producto filmógeno para la protección de las maderas
labradas contra los xilófagos y que contiene a este efec-
to insecticidas cíclicos halogenados, caracterizado por-
30 que se disuelven en un hidrocarburo al menos dos deriva-

dos de hexahidroxi metilmelamina de fórmula general:



en la cual al menos la mitad como promedio de los radicales R son hidroxilos, mientras que para al menos un primer derivado el resto de los radicales R se selecciona del grupo que comprende halógenos y alcoxi que contienen 1 a 8 átomos de carbono, y que para al menos un segundo derivado el resto de los radicales R se selecciona del grupo que comprende los carboxialcoholes y los carboxiaminoalcoholes que contienen de 12 a 18 átomos de carbono, se calienta a una temperatura comprendida entre 50 y 100°C durante 2 a 8 horas, se elimina el agua formada que se separa del hidrocarburo disolvente, se diluye con esencia mineral, se disuelve el insecticida cíclico halogenado, y se ajusta el pH del producto final entre 6 y 7 por adición de un ácido.

2°. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque el primer derivado se aporta en cantidad de 1 a 9 partes en peso por 3 partes en peso del segundo derivado, y el insecticida cíclico halogenado se añade a razón de 5 partes en peso por 9 a 30 partes del conjunto de los dos derivados.

3°. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª o 2ª, caracterizado porque el primer

1 derivado es la hexahidroximetilmelamina.

4^a. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1^a ó 2^a, caracterizado porque los radicales R distintos de hidroxilos de dicho primer derivado son
5 -O-C₄H₉.

5^a. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 4^a, caracterizado porque los radicales R distintos de hidroxilos de dicho segundo derivado se seleccionan del grupo que comprende
10 -O-CO-(CH₂)₁₁-NH₂ y -O-CO-(CH₂)₁₇-NH₂.

6^a. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 5^a, caracterizado porque el ácido utilizado para ajustar el pH final se selecciona del grupo que comprende los ácidos clorhídrico, acético y tartárico.
15

7^a. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones, 1^a a 6^a, caracterizado porque se añade un agente ácido de condensación después de la disolución de dichos primer y segundo derivados, en tanto que el pH permanece superior a 7.
20

8^a. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7^a, caracterizado porque dicho agente ácido de condensación se selecciona del grupo que comprende los ácidos clorhídrico, bórico y benzoico.

9^a. UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UN PRODUCTO FILMOGENO.
25

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

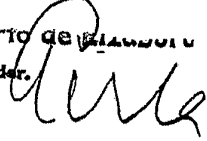
Esta Memoria consta de catorce hojas escri-
30

1 tas a máquina por una sola cara.

Madrid, 9 ABR. 1976

P. A.

Alberro de ~~Alberro~~
Por Poder.



5

10

15

20

25

30
J.E.P.