

PATENTE ESPAÑOLA

149546

MEMORIA

descriptiva sobre: Procedimiento para combatir los parasitos hortícolas mediante aplicación por pulverización sobre los mismos de un compuesto preparado a base de aceite de hidrocarburos"

POR

STANDARD OIL COMPANY OF CALIFORNIA

DE

SAN FRANCISCO,

Estado de California,

Estados Unidos de América.-

140548

PATENTE DE INVENCION



MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento para combatir los parásitos hortícolas
"mediante aplicación por pulverización sobre los mismos
"de un compuesto preparado a base de aceite de hidrocarburos"

=====

Solicitantes: STANDARD OIL COMPANY OF CALIFORNIA, residentes en
Calle Bush nº 225, SAN FRANCISCO, Estado de California,
Estados Unidos de America.

====

La presente invención se refiere a compuestos de aceite para pulverizaciones con el fin de combatir las plagas de insectos y hongos en cultivos vegetales, y a métodos para la preparación de tales compuestos.

5. Ha sido la finalidad de esta rama del arte de combatir insectos y hongos proporcionar materiales que mediante aplicación de los mismos sobre el follaje de los cultivos vegetales realicen su acción insecticida y honguicida sin que produzcan daño ni perjuicio alguno
10. al follaje, y ni tampoco actúen desfavorablemente en el proceso de la fructificación. De algun tiempo a esta parte se ha ido aproximando en gran manera al logro de este ideal mediante empleo de aceites de petróleo altamente refinados, bien sea en forma emulsionada



15. o diluida, o bien en forma muy finamente pulverizada o como neblina, y tales aceites de petróleo altamente refinados están actualmente en uso muy extendido y aceptado para su aplicación sobre el follaje hasta de las más delicadas plantas durante las temporadas de su desarrollo. El empleo
20. satisfactorio de estos aceites de petróleo altamente refinados se ha hecho posible por el descubrimiento de que ciertos componentes de los aceites de petróleo brutos o moderadamente refinados que se encuentran en la naturaleza, especialmente hidrocarburos aromáticos y no saturados,
25. compuestos de azufre y ácidos orgánicos, son marcadamente perjudiciales para el follaje de cultivos vegetales, y que con la eliminación de estos tipos de compuestos dañinos o fitocidas de los aceites de petróleo se obtiene un aceite que se puede utilizar sin peligro alguno. Desafortunadamente,
30. estos tipos perjudiciales de compuestos, aunque presentes tan solo en proporciones relativamente pequeñas en los aceites de petróleo, son sumamente difíciles de eliminar, por cuyo motivo ha sido preciso recurrir forzosamente a tratamientos químicos drásticos, por ejemplo con ácido sulfúrico concentrado, o al empleo en la refinación de
35. determinados tipos de disolventes selectivos de acción igualmente drástica, los que en muchos casos van seguidos por un tratamiento con ácido sulfúrico concentrado, para su eliminación.
40. De los diversos tipos de compuestos enumerados anteriormente que se consideran como fitocidas en el arte parasiticida, los hidrocarburos no saturados, como una clase, son los más difíciles de eliminar de los aceites de petróleo brutos o de sus productos de destilación.
45. Así en la preparación corriente de estos aceites para usos insecticidas, la medición de su "contenido no saturado" es considerada como de primera importancia, ya que cuando el contenido no saturado ha sido reducido a una medida aceptable, el aceite se halla ya suficientemente
50. libre de otros tipos de compuestos perjudiciales para



- emplearlo sin temor sobre el follaje de cultivos vegetales. En la industria, la ausencia de tipos perjudiciales de compuestos es reconocida e indicado por el término "residuo no sulfonado", - el tanto por ciento de volumen de un
55. aceite que permanece inerte al tratamiento con cuatro veces su volumen de 37 N H_2SO_4 durante una hora a 100° C., - el grado de exención de hidrocarburos no saturados o sulfonables crece a medida que aumenta el "residuo no sulfonado" y una completa exención queda reconocida
60. por el término "residuo no sulfonado 100 %". La importancia atribuida a la exención de componentes no saturados o sulfonables en un aceite parasiticida mineral o de petróleo es reconocida oficialmente en varias áreas, hasta el
65. extremo que tales aceites, cuando son expedidos para fines parasiticidas durante las temporadas de desarrollo del follaje o de la fructificación, estén o no mezclados con otros materiales, tienen que llevar indicado sobre sus envases el porcentaje mínimo garantizado de residuo no sulfonado. En regiones áridas o semi-áridas, los
70. fabricantes de aceite de petróleo de pulverización, por regla general, no venden ningún aceite para uso en verano con un residuo no sulfonado por debajo del 90% aproximadamente, y muchos de los aceites destinados para uso en verans tienen residuos no sulfonados de 97-100 %.
75. La dificultad y elevado coste que implica la preparación de aceites de tal elevada pureza, partiendo de petróleos brutos tal como se encuentran en la naturaleza o de sus productos de destilación, pueden apreciarse si se tiene en cuenta que aceites con
80. residuos no sulfonados de 100 % pertenecen esencialmente a los del grado de "aceite blanco" y que aceites tan altamente refinados como los de las calidades de aceites pesados de alumbrado (Mineral Seal) y aceite transformador, tienen residuos no sulfonados de 90 a 92%. Cantidades
85. muy considerables de ácido sulfúrico concentrado o agentes



equivalentes de disolventes son necesarios en su preparaci3n, los rendimientos de tratamiento son bajos y grandes cantidades de lodo 1cido o extractos de disolventes, etc. tienen que tirarse.

90. Se ha descubierto ahora que la clasificaci3n sumaria de todos los hidrocarburos no saturados como fitocidas, es decir, como 1afines o perjudiciales para el follaje de cultivos vegetales, es err3nea, puesto que mientras que ciertos tipos de hidrocarburos no saturados
95. pueden ser fitocidas y sin ninguna duda lo son, por lo menos un tipo de ellos es enteramente inofensivo, y, por lo tanto, se le ha de considerar tan seguro para pulverizaciones de verano como los aceites minerales m1s altamente refinados de origen natural. En particular, se ha
100. encontrado que las mono-olefinas alif1ticas, una clase ac1clica de hidrocarburos no saturados caracterizados por la presencia de un doble enlace no saturado o de etileno, pueden emplearse en cultivos vegetales con la misma seguridad que aceites de petr3leo del grado de aceite
105. blancos y que adem1s, estos hidrocarburos del tipo de olefina alif1tica son insectocidas y honguicidas de una eficacia igual o mayor que la de los aceites que se encuentran en la naturaleza.
- Aunque no se comprenda definitivamente el porqu1
110. los hidrocarburos no saturados tienen que eliminarse tan completamente de un aceite natural o de un producto de su destilaci3n antes de que se pueda emplearlo con seguridad sobre el follaje durante la estaci3n de su desarrollo,
115. en vista de la seguridad ahora descubierta en el empleo de hidrocarburos no saturados del tipo de olefina alif1tica, se puede hacer constar que en los petr3leos brutos y en los productos de su destilaci3n existe una gran variedad de tipos de compuestos no saturados y arom1ticos, algunos de los cuales son m1s o menos f1cilmente polimerizables u oxidables
120. a cuerpos resinosos o asf1lticos y a 1cidos org1nicos o



- derivados que contienen oxígeno, y por lo menos es posible, si no probable, que los productos de polimerización u oxidación de algunos de estos hidrocarburos no saturados y aromáticos sean realmente los agentes perjudiciales al follaje de los vegetales. Como quiera que fuere, se ha descubierto que las olefinas alifáticas, como una clase, no polimerizan u oxidizan para dar cuerpos resinosos o asfálticos o derivados perjudiciales que contienen oxígeno en la forma característica de los aceites de petróleo tal como se encuentran en la naturaleza y que contienen una proporción apreciable de "hidrocarburos no saturados" o que tienen un reducido "residuo no sulfonado". En todo caso, ningún daño resulta de su uso como parasiticida sobre el follaje de cultivos vegetales.
- 125.
- 130.
135. Se ha reconocido que hidrocarburos de una viscosidad demasiado pequeña son perjudiciales para muchos tipos de cultivos vegetales por motivo de su penetrabilidad demasiado acentuada en los tejidos vegetales; además, durante mucho tiempo se ha considerado que la efectividad de hidrocarburos como parasiticidas crece a medida que aumenta su viscosidad, pero a la par se ha estimado que los hidrocarburos de una volatilidad o presión de vapor demasiado baja son también perjudiciales al follaje de vegetales, debido a que permanecen demasiado tiempo sobre el mismo después de haber cumplido su finalidad como parasiticidas. Igualmente se ha considerado durante mucho tiempo que los hidrocarburos no saturados, como una clase, poseen un poder parasiticida mayor que los hidrocarburos saturados, y los hidrocarburos no saturados o los aceites de petróleo que los contienen se emplearían todavía hoy en compuestos de pulverizaciones para combatir los parásitos en la horticultura, si no fuese por los efectos fitocidas conocidos que resultan después de la aplicación de pulverizaciones de aceites de petróleo con bajo residuo de sulfonado. Las mono-olefinas alifáticas,
- 140.
- 145.
- 150.
- 155.



- como una clase, proporcionan una serie más extendida de viscosidades y una mayor viscosidad para una dada volatilidad e punto de ebullición que los hidrocarburos de origen de petróleo natural cuando éstos últimos están refinados a la calidad usual para pulverizaciones, y como quiera que las mismas están enteramente no saturadas, es evidente que su aplicación para fines parasiticidas es extraordinariamente ventajosa, ya que su elevada viscosidad, su elevada volatilidad y su carácter enteramente no saturado combinan en un solo aceite los requisitos ideales de un parasiticida de esta clase, es decir, elevada efectividad parasiticida y bajas tendencias fiticidas, conforme ahora se ha descubierto.
160. como quiera que las mismas están enteramente no saturadas, es evidente que su aplicación para fines parasiticidas es extraordinariamente ventajosa, ya que su elevada viscosidad, su elevada volatilidad y su carácter enteramente no saturado combinan en un solo aceite los requisitos ideales de un parasiticida de esta clase, es decir, elevada efectividad parasiticida y bajas tendencias fiticidas, conforme ahora se ha descubierto.
165. como quiera que las mismas están enteramente no saturadas, es evidente que su aplicación para fines parasiticidas es extraordinariamente ventajosa, ya que su elevada viscosidad, su elevada volatilidad y su carácter enteramente no saturado combinan en un solo aceite los requisitos ideales de un parasiticida de esta clase, es decir, elevada efectividad parasiticida y bajas tendencias fiticidas, conforme ahora se ha descubierto.

- Los aceites de olefina alifática para pulverizaciones descritos en la presente memoria, una clase acíclica de hidrocarburos caracterizada por la presencia de un enlace doble o no saturado de carbono a carbono, pueden prepararse en una variedad de formas. Convenientemente se derivan los mismos de mono-olefinas gaseosas y/o de bajo punto de ebullición o de mezclas gaseosas o líquidas que las contienen, mediante:
170. Los aceites de olefina alifática para pulverizaciones descritos en la presente memoria, una clase acíclica de hidrocarburos caracterizada por la presencia de un enlace doble o no saturado de carbono a carbono, pueden prepararse en una variedad de formas. Convenientemente se derivan los mismos de mono-olefinas gaseosas y/o de bajo punto de ebullición o de mezclas gaseosas o líquidas que las contienen, mediante:
175. Los aceites de olefina alifática para pulverizaciones descritos en la presente memoria, una clase acíclica de hidrocarburos caracterizada por la presencia de un enlace doble o no saturado de carbono a carbono, pueden prepararse en una variedad de formas. Convenientemente se derivan los mismos de mono-olefinas gaseosas y/o de bajo punto de ebullición o de mezclas gaseosas o líquidas que las contienen, mediante:

- 1).- Polimerización de las olefinas gaseosas o de bajo punto de ebullición para la producción de series de polímeros líquidos de puntos de ebullición más elevados y que a menudo constituyen amplias escalas, en presencia de un catalizador de polimerización adecuado.
180. Polimerización de las olefinas gaseosas o de bajo punto de ebullición para la producción de series de polímeros líquidos de puntos de ebullición más elevados y que a menudo constituyen amplias escalas, en presencia de un catalizador de polimerización adecuado.

- 2).- Separación por fraccionamiento de los polímeros olefínicos producidos de punto de ebullición más elevado en fracciones de las viscosidades e puntos de ebullición deseados.
185. Separación por fraccionamiento de los polímeros olefínicos producidos de punto de ebullición más elevado en fracciones de las viscosidades e puntos de ebullición deseados.

- Gases adecuados que contienen olefinas o líquidos de bajo punto de ebullición para la preparación de tales aceites de olefina para pulverizaciones, son aquellos que se obtienen en el "cracking" pirogenético de aceites de petróleo de elevado punto de ebullición para la producción
190. Gases adecuados que contienen olefinas o líquidos de bajo punto de ebullición para la preparación de tales aceites de olefina para pulverizaciones, son aquellos que se obtienen en el "cracking" pirogenético de aceites de petróleo de elevado punto de ebullición para la producción



de combustibles de motores, como tambien en los procedimientos ordinarios de "cracking". Como ejemplo de tales métodos de preparación de aceites de olefina para pulverizaciones satisfactorias, se citan los siguientes:

195. EJEMPLO 1. Una fracción de destilación de petróleo sometido al "cracking", normalmente gaseosa y licuefecha compuesta de aproximadamente 80% de volumen de butano más olefinas normales e iso-olefinas, 14% de volumen de propano más propileno, y pequeñas cantidades
200. de hidrocarburos con puntos de ebullición más bajos y más elevados respectivamente, ha sido tratada con una solución de plumbito sódico para la eliminación de hidrógeno sulfurado y mercaptanos y a continuación ha sido cargada como adición a un recipiente de reacción en el que ha sido
205. agitada con cloruro de aluminio anhidro como catalizador de polimerización. El tiempo requerido para una polimerización substancialmente completa de las olefinas, ha sido
210. alrededor de media hora. Durante la reacción de polimerización una cantidad considerable de calor ha sido producida; un condensador de reflujo conectado con la cámara de
215. reacción ha sido empleado para extraer este calor y para controlar la temperatura y presión durante el progreso de la reacción de polimerización, como tambien para devolver vapores de olefina para la completa reacción. Unos 83 litros
220. aproximadamente de polímeros han sido producidos por kilogramo de cloruro de aluminio empleado. Un alquitrán de cloruro de aluminio y un líquido oleaginoso aparecieron como capas inmiscuibles; el alquitrán de cloruro de
225. aluminio ha sido separado y la mezcla de polímero de olefina e hidrocarburos inertes saturados de bajo punto de ebullición ha sido lavada con agua y cargada en un alambique en el cual los hidrocarburos saturados de bajo punto de ebullición han sido vaporizados. Los polímeros de olefina así producidos tenían un punto de ebullición inicial de 93° C. aproximadamente a presión atmosférica y un punto



- de ebullición final de 315° C. aproximadamente a una presión de 10 mm. de mercurio. Mediante fraccionamiento de estos polímeros para la producción de un aceite de olefina de pulverización, 47.5% de volumen aproximadamente de aceite
230. fué obtenido que tenía una gravedad de 37-38° A.P.I. (gravedad específica 0.835-0.840 a 15.56° C) y un punto de ebullición que varió entre 113° C. y 260° C., a 3.5 mm. de presión de mercurio. Este aceite tenía un residuo no sulfonado de 8% aproximadamente, una fórmula empírica
235. $C_n H_{2n}$, y fué compuesto de mono-olefinas alifáticas, en ausencia substancial de hidrocarburos aromáticos, cíclicos o no saturados de otros tipos.

- EJEMPLO 2. Un gas obtenido en el "cracking" termal de aceite de petróleo, cuyos componentes eran todos
240. gaseosos a temperatura y presión atmosféricas, conteniendo alrededor de 27% de mono-olefinas, fué burbujeado a través de una suspensión de cloruro de aluminio anhídrido en éter de petróleo a temperatura y presión atmosféricas. Un alquitrán de cloruro de aluminio y un líquido oleaginoso aparecieron
245. como capas inmiscuibles. Estas capas aumentaron gradualmente en volumen hasta que después de disminuida apreciablemente la actividad del catalizador se habían producido unos 67 litros aproximadamente de polímeros por kilogramo de catalizador, con exclusión del éter de petróleo originalmente
250. presente como agente de suspensión. Las olefinas gaseosas quedaron casi por completo polimerizadas. El éter de petróleo presente desde un principio como agente portador junto con los hidrocarburos inertes saturados presentes en la mezcla gaseosa cargada como productos de absorción,
255. fueron separados de los polímeros olefínicos por vaporización, como en el ejemplo 1°, y aceites de olefina de pulverización de volatilidad satisfactoria fueron obtenidos por destilación fraccionada.

260. Cuando se emplea cloruro de aluminio anhídrido como catalizador de polimerización, se ha encontrado que el



- efecto de la temperatura de polimerización sobre las características del punto de ebullición del producto formado, es muy importante. En la figura que constituye una parte de la memoria descriptiva han sido trazadas las características del punto de ebullición de los polímeros formados de una mezcla de butenos normales e isobutenos con cloruro de aluminio anhidro como catalizador, a cuatro temperaturas de polimerización diferentes y reguladas, es decir, 15.6°, 51.7°, 65.6° y 93.3° C. De los resultados representados se podrá observar que existe un aumento definido en la producción de polímeros de bajo punto de ebullición a medida que la temperatura de polimerización aumenta y por este motivo es preferible que la temperatura de polimerización se mantenga ligeramente por encima de la atmosférica, con el fin de que se obtengan mayores producciones de hidrocarburos olefínicos, dentro de la hilera adecuada de aceite de pulverización. Las temperaturas de polimerización no deberían sobrepasar apreciablemente 176.7° C., ya que a tales temperaturas, cuando se emplea cloruro de aluminio anhidro como agente de polimerización, una descomposición de los polímeros con la producción de hidrocarburos de bajo punto de ebullición empieza a hacerse apreciable.

- En la tabla que se da a continuación están representadas las características físicas de dos de los aceites de olefina encontrados como adecuados para su empleo como parasiticidas, preparados de la manera descrita, en comparación con las características físicas de un aceite de petróleo altamente refinado ^{de} "base naftena", actualmente en uso extendido y aceptado para el mismo fin.



	Destilación a 3.5 mm.de presión de mercurio.	Aceite de olefina para pulverizacio- nes nº 1.	Aceite de olefina para pulverizacio- nes nº 2	Aceite para pulve- rificaciones, de base naftena, con residuo no sulfonado de 100%
295.	Partida	112.8 ^g G.	148.9 ^g G.	104.4 ^g G.
	5%	146.7	157.2	143.3
	10	154.4	161.7	152.2
	20	165.6	172.8	166.7
	30	171.1	182.8	173.9
300.	40	181.1	195.0	185.6
	50	188.3	204.4	191.7
	60	196.7	213.9	203.3
	70	205.0	226.1	208.3
	80	213.3	238.3	223.9
305.	90	227.2	255.0	243.3
	98			266.7
	Gravedad °A.F.I.	37.7	37.3	29.7
	Gravedad especí- fica a 15.56 ^g C.	0.836	0.838	0.878
310.	Viscosidad a 37.8 ^g C.			
	Universal			
	Saybolt, secs.	190	255	105
	Redwood, secs.	161	216	90
	Engler No.	5.63	7.50	3.16
315.	Residuo no sulfonado.	8 %	8 %	100 %

En la tabla residuos no sulfonados de 8 %
no acusan necesariamente la presencia de hidrocarburos satura-
dos. La casi total ausencia de hidrocarburos saturados en los
320. aceites olefinicos queda indicada por sus números de Bromo
y por su fórmula empírica C_nH_{2n} .

325. Aceites de olefina para pulverizaciones tales como
los descritos han sido hallados como perfectamente seguros
para su aplicación sobre el follaje de cultivos vegetales



hasta de las más delicadas especies, bajo cualquiera de las condiciones en las que los aceites de petróleo más altamente refinados, (por ejemplo los del tipo de "100% de residuo no sulfonado") han encontrado adaptación. - Por ejemplo:

330. Un grupo de limoneros fué tratado durante la estación de florecimiento y fructificación con pulverizaciones de aceite de olefina alifática, señalado como "aceite de olefina para pulverizaciones N° 2" en la tabla anterior, en forma de una emulsión acuosa al 2% y de modo ordinario,
335. con adición de una pequeña cantidad de un agente pulverizador y humectante. Un segundo grupo de árboles de la misma arboleda fué tratado al mismo tiempo y bajo condiciones idénticas con una emulsión al 2% de un aceite de petróleo altamente refinado, señalado en la tabla como "aceite para pulverizaciones, de base naftena, con residuo no sulfonado de 100% . Todos los árboles tratados fueron fuertemente infestados de pulgones rojos de California y medianamente de araña roja. Después de 60 días se procedió a establecer el grado de mortandad obtenida. Sobre frutos fuertemente infestados la mortalidad con
340. aceite de olefina fué de 97.1%; la mortalidad con aceite de residuo no sulfonado de 100% fué de 93.3%. Sobre ramas fuertemente infestadas los porcentajes de mortandad fueron casi idénticos para ambos aceites, 76.4 % y 76.7% respectivamente. Las reacciones de los árboles en general en lo que se
345. refiere a la caída de hojas y frutos fueron normales en todos los casos. Seis meses después del tratamiento ambos grupos de árboles fueron examinados nuevamente, encontrándolos normales en todo aspecto.
350. Conforme queda expuesto anteriormente, los aceites
355. olefínicos de cualquier viscosidad deseada o adecuada y/o puntos de ebullición pueden obtenerse mediante fraccionamiento de los polímeros de olefina producidos en primer lugar. Según queda descrito anteriormente, estos polímeros de olefina se preparan ventajosamente mediante empleo de cloruro de aluminio
360. anhídrido como catalizador, pero otros catalizadores de políme-



- rización, como por ejemplo cloruro férrico y trifluoruro de boro pueden también emplearse. Acido fosfórico concentrado, bien sea como tal o en fusión con absorbentes silíceos, puede también emplearse como catalizador de polimerización cuando se parte de olefinas gaseosas como materiales iniciales; estos catalizadores producen polímeros que hierven muy por debajo de los aceites usuales para pulverizaciones, pero solo menores cantidades de aquellos que tienen una viscosidad y volatilidad que los hacen adaptables para su empleo en pulverizaciones parasiticidas. En todos los casos, los materiales iniciales que contienen olefina deberán estar esencialmente libres de compuestos que contienen azufre y de aquellos hidrocarburos que producen hidrocarburos cíclicos no saturados o aromáticos, durante la polimerización e condensación; los catalizadores de polimerización y las condiciones de polimerización se elegirán de tal forma que no se produzcan hidrocarburos cíclicos no saturados y aromáticos, ya que según queda expuesto, los hidrocarburos acíclicos de olefina caracterizados por la presencia de un doble enlace de carbono a carbono comprenden los aceites olefinicos de pulverización de esta invención.
365. nación cuando se parte de olefinas gaseosas como materiales iniciales; estos catalizadores producen polímeros que hierven muy por debajo de los aceites usuales para pulverizaciones, pero solo menores cantidades de aquellos que tienen una viscosidad y volatilidad que los hacen adaptables
370. para su empleo en pulverizaciones parasiticidas. En todos los casos, los materiales iniciales que contienen olefina deberán estar esencialmente libres de compuestos que contienen azufre y de aquellos hidrocarburos que producen hidrocarburos cíclicos no saturados o aromáticos, durante la polimerización
375. e condensación; los catalizadores de polimerización y las condiciones de polimerización se elegirán de tal forma que no se produzcan hidrocarburos cíclicos no saturados y aromáticos, ya que según queda expuesto, los hidrocarburos acíclicos de olefina caracterizados por la presencia de un doble enlace
380. de carbono a carbono comprenden los aceites olefinicos de pulverización de esta invención.

Estas olefinas, de una viscosidad y volatilidad adecuadas para servir de aceite de pulverización, pueden también prepararse mediante deshidratación de los alcoholes saturados alifáticos superiores, seguida de una tal polimerización de los hidrocarburos de olefina resultantes que sea suficiente para producir aceites de pulverización de la viscosidad y volatilidad deseadas.

385. saturados alifáticos superiores, seguida de una tal polimerización de los hidrocarburos de olefina resultantes que sea suficiente para producir aceites de pulverización de la viscosidad y volatilidad deseadas.

Mediante exposición a la luz y al aire en el servicio parasiticida, estos aceites de olefina para pulverizaciones de la viscosidad y volatilidad de aceite de pulverización, forman cantidades mucho más pequeñas de productos de oxidación y de polimerización fitocidas (es decir, cuerpos asfálticos o ácidos asfalgénicos) que los que se forman mediante exposición similar de aceites de petróleo altamente tratados para pulverizaciones.

390. el servicio parasiticida, estos aceites de olefina para pulverizaciones de la viscosidad y volatilidad de aceite de pulverización, forman cantidades mucho más pequeñas de productos de oxidación y de polimerización fitocidas (es decir, cuerpos asfálticos o ácidos asfalgénicos)

395. que los que se forman mediante exposición similar de aceites de petróleo altamente tratados para pulverizaciones.



Se ha llamado ya la atención sobre la muy elevada viscosidad de estos aceites de olefina en comparación con los aceites de petróleo para puntos de ebullición equivalentes (volatilidad), y la importancia de una viscosidad acrecentada con una alta volatilidad en aceites parasiticidas ha sido sentada anteriormente.

Se hace constar que las olefinas con puntos de ebullición superiores a 315° C. aproximadamente a 3.5 mm. de presión de mercurio, no deberían estar presentes en los aceites de pulverización aplicables sobre el follaje de cultivos vegetales; las olefinas que hierven por encima de dicho punto, se deberían segregar y descartar conforme queda descrito en la operación de fraccionamiento, ya que se ha observado que tales olefinas o fracciones polímeras con elevado punto de ebullición, tienen una presión de vapor o volatilidad tan baja que permanecen demasiado tiempo sobre el follaje, lo que resulta dañino en los procesos fisiológicos de las plantas y perjudicial para la apariencia y limpieza de los frutos y follaje.

Los aceites olefinicos de pulverización descritos pueden, si se desea, mezclarse con aceites derivados de petróleo bien refinados para pulverizaciones del tipo de los de uso extendido y aceptado para fines parasiticidas, y tales mezclas resultarán ventajosas en casos especiales en los que se busquen ciertas características de viscosidad y volatilidad no fácilmente conseguidas con la aplicación por separado de uno u otro de los tipos de aceite de pulverización; en tales mezclas el componente de aceite de petróleo refinado de pulverización deberá tener un residuo no sulfonado de por lo menos 85% para aplicaciones en pulverizaciones de verano. Los aceites de olefina pueden también mezclarse con productos más volátiles y menos viscosos, bien sea del mismo tipo o del tipo de hidrocarburos bien refinados, cuando se desea efectuar un recubrimiento sobre los insectos y follaje con películas muy delgadas.



El coste mas reducido de los diluentes mas volátiles, frecuentemente hace posible destruir los insectos con más economía, y su empleo evita la aplicación de películas espesas de aceite viscoso sobre follajes delicados de vegetales.

435. Para diluciones de esta clase, los aceites de olefina pedrán ser diluidos con una a diez veces su volumen de un aceite más volátil y menos viscoso si así se desea.

- En general, estos aceites olefinicos de pulverización se aplican al follaje plagado de insectos u hongos
440. en forma emulsionada o como neblina finamente dividida, utilizando para ello los aparatos empleados con satisfacción en el uso de aceites de petróleos altamente refinados para la misma finalidad:

- Al aplicar los aceites en forma no emulsionada,
445. bien sea como tales o diluidos con un diluyente miscible con aceite menos viscoso, como keroseno, es preferible emplear un dispositivo que disperse el líquido en forma de gotitas de tamaños que oscilen aproximadamente entre 0.07 a 0.30 mm. de diámetro, mediante una corriente de aire de gran volumen
450. y elevada velocidad, pero de baja presión, dirigida hacia dentro y alrededor del follaje para envolverlo. Gotitas de diámetro inferior a 0.07 mm. tienden a alejarse y disiparse en la atmósfera con la consiguiente pérdida de aceite e ineficaz contacto con los parásitos, mientras que, gotas de
455. diámetro mayor de 0.30 mm. tienden a empapar el follaje y los parásitos con una cantidad innecesaria de aceite, lo que resulta poco económico y algunas veces perjudicial para la vegetación. A falta de dispositivos adecuados para la producción de gotitas dentro de los límites señalados,
460. estos aceites de olefina pueden aplicarse como pulverizaciones en forma corriente con pulverizadores de petróleos, observando las mismas precauciones habituales en esta clase de operaciones.

- En la aplicación contra plagas de los
465. cultivos en forma de emulsiones acuosas, es preferible emplear



- los aceites de olefina en concentraciones entre 1 y 4 %, pero queda entendido que emulsiones concentradas de stock y "aceites solubles" o "aceites miscibles" conteniendo de 75 a 95% de aceite pueden prepararse y almacenarse para una dilución
470. ulterior con agua en el momento de la aplicación parasitocida. Así, "caseinato" álcali metálico o de cal con pequeñas cantidades de sosa o de jabones de ácidos grasos de potasa pueden emplearse para la preparación de estas emulsiones de stock y los jabones álcali metálicos de ácidos sulfónicos
475. solubles en aceite o en agua, derivados del tratamiento de destilados de aceite de petróleo de lubricación con ácido sulfúrico concentrado, jabones alcohólicos a base de potasa y fenol y jabones resinados, ésteres parcialmente hidrolizados de glicerol y ácidos superiores grasos o nafténicos y similares,
480. pueden emplearse en la preparación de mezclas que emulsionan rápidamente al adicionar agua bajo agitación. Empleando jabones de sodio de ácidos sulfónicos de petróleo, por ejemplo un 2% de ellos en una solución de aceite de olefina, se consigue una rápida emulsión en 50 veces su volumen de agua. Asimismo ácidos
485. grasos oleicos o similares y aceites grasos pueden disolverse en aceites de olefina de pulverización en pequeñas cantidades y la emulsión en agua puede obtenerse mediante adición de esta mezcla a agua preparada en la cual se ha dejado disolver un jabón de álcali cáustico o de carbonato de sosa o bien
490. un jabón neutro soluble en el agua.
- Los aceites de olefina de pulverización son compatibles con venenos estomacales tales como arseniato de plomo, mezcla de Bordeaux y soluciones a base de cal y azufre; en el caso de aplicarse tales venenos juntamente con las
495. emulsiones de los aceites, un agente adecuado de humectación y de pulverización o mezclas de ellos asegurarán una distribución uniforme y más eficaz sobre el follaje. Caseinatos alcalinos, colas, gelatinas, pale de jabón, dextrina, gutagamba, albumen de sangre, ácidos sulfónicos solubles en agua y
500. melazas son agentes adecuados de pulverización y estabilización



505 para tal finalidad. Estos aceites o emulsiones de ellos pueden tambien emplearse en unión con extractos de nicotina y con extractos o infusiones de "derris" o "cube", "rotenone", "pyretrum" y similares en iguales cantidades y forma como se ha venido empleándolos hasta la fecha en combinación con aceites de pulverización del tipo de aceites de petróleo altamente refinados.

510. Se hace constar que aunque la invención haya sido descrita detalladamente con numerosos ejemplos para su empleo y aplicación en la práctica, el invento no queda limitado a ellos, ya que únicamente han sido citados a título de ilustración del mismo.

N O T A

515. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de llevarlo a cabo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no altere su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita patente de invención, por veinte años en España:

520. "Procedimiento para combatir los parásitos hortícolas mediante aplicación por pulverización sobre los mismos de un compuesto preparado a base de aceite de hidrocarburos"; caracterizándose por lo siguiente:

525. 1º.- Procedimiento para combatir los parásitos hortícolas, mediante aplicación por pulverización sobre los mismos de un compuesto de aceite de hidrocarburos, caracterizado porque el aceite de hidrocarburos está compuesto de olefinas alifáticas líquidas, en ausencia substancial de hidrocarburos cíclicos no saturados y aromáticos.

530.

2º.- Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque los hidrocarburos alifáticos son mono-olefinas que contienen un enlace doble o no saturado de carbono a carbono.

535. 3º.- Procedimiento según reivindicación 1ª,



caracterizado porque los hidrocarburos olefinicos hierven por debajo de 315° C. aproximadamente a 3.5 milímetros de presión de mercurio.

340. 4º.= Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque las olefinas tienen puntos de ebullición que varían entre 113° y 315° C., a 3.5 milímetros de presión de mercurio.

345. 5º.= Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque las olefinas alifáticas están mezcladas con aceite de petróleo para pulverizaciones hortícolas con un residuo no sulfonado de por lo menos 85%.

350. 6º.= Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque las olefinas alifáticas están diluidas con una a diez veces su volumen de un diluyente de hidrocarburo más volátil que las mono-olefinas alifáticas.

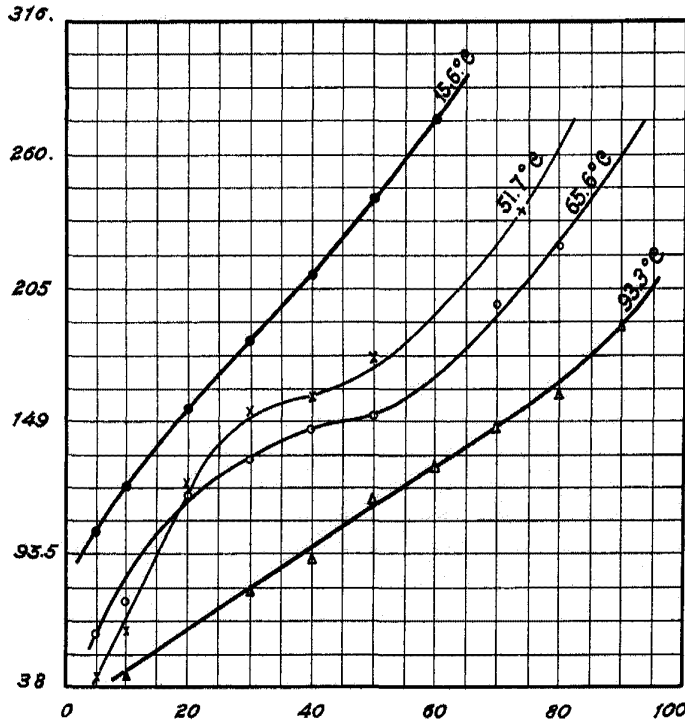
7º.= Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque las olefinas alifáticas están emulsionadas con agua o lechales aptas para emulsionarse mediante adición de agua.

355. 8º.= Procedimiento según reivindicaciones 1ª y 7ª, caracterizada porque el compuesto parasiticida contiene un agente de insectación, esparcimiento, estabilización.

360. 9º.= Procedimiento según reivindicaciones 1ª y 7ª, caracterizado porque el compuesto parasiticida contiene un veneno orgánico o inorgánico contra insectos.

365. 10º.= Procedimiento para la preparación de parasiticidas hortícolas, caracterizado por la fabricación de cualquiera de los compuestos parasiticidas reivindicados en los procedimientos de las reivindicaciones 1ª a 9ª, para su aplicación por pulverización contra parásitos de los vegetales.

370. "Procedimiento para combatir los parásitos hortícolas, mediante aplicación por pulverización sobre los mismos de un compuesto preparado a base de aceite de hidrocarburos"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de diecisiete hojas escritas por una sola cara, e ilustrado en el dibujo adjunto.-



MADRID 22 MAYO DE 1940
STANDARD OIL COMPANY OF CALIFORNIA
P.P.