



228090

228090

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a

la solicitud de

una PATENTE DE INVENCION por VEINTE AÑOS en ESPAÑA

a favor de

IHARA NOYAKU KABUSHIKI KAISHA (Soc. japonesa) nº 39

1-Chome, Kotobuki-Cho - SHIMIZU (Shizukoa) (JAPON),

p o r

"PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE UN PRODUCTO INSECTICI
DA PARA LA AGRICULTURA"

Inventores: MASAO NAGASAWA y ASAICHI YAMADA, de nacio
nalidad japonesa.

70/0 20/0 0/0/0



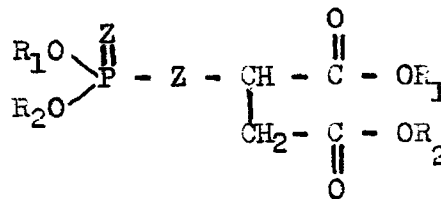
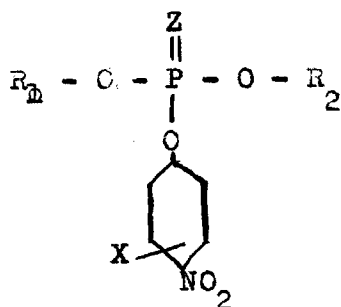
2
228090

Este procedimiento sirve para fabricar una composición química destinada a ser empleada como insecticida.

El fin del invento es proporcionar a la agricultura determinadas composiciones químicas, consistentes en una mezcla de los dos grupos siguientes de órgano-fosfatos, los cuales tienen un efecto insecticida mucho más poderoso que cualesquiera otros, y son menos venenosos para los seres humanos.

grupo (I)

grupo (II)



en cuyas fórmulas, R₁ y R₂ representan, respectivamente, un grupo consistente en una clase de grupos alcaloides; y X representa un grupo de una clase consistente en hidrógeno y cloro.

Los dos grupos de fosfatos orgánicos representados por las fórmulas (I) y (II) actúan como drogas fumigantes, venenos de contacto, venenos para el estómago y paralizadores del sistema nervioso, y son útiles como destructores de huevos e insecticidas para la agricultura, y son, además superiores a los que se emplean actualmente.



228090

30

Entre los grupos pertenecientes a la fórmula (I) se pueden mencionar el etil-"parathion", el metil-"parathion", la paraoxona, que recientemente han sido utilizados en la agricultura como insecticidas para destruir insectos de los arrozales, tales como la broca de arroz, las langostas e insectos de huertas, tales como los coleópteros, los lepidópteros, las tracas y otros semejantes. Sin embargo, son enormemente venenosos para los seres humanos y causan a veces el envenenamiento mortal, de manera que es muy importante reducir el efecto venenoso que tienen sobre el hombre. Por otra parte, el efecto insecticida de los fosfatos pertenecientes a la fórmula (II) es mucho menor que el de los de la fórmula (I), y son muy limitadas las especies de los insectos nocivos a que son aplicables, pero tienen la ventaja de que pueden emplearse con seguridad, puesto que el efecto venenoso es menor.

35

40

45

Los inventores mezclaron los fosfatos pertenecientes a las clases (I) y (II) en distintas proporciones e hicieron repetidos ensayos para determinar el efecto insecticida y la naturaleza venenosa, y descubrieron que la proporción de la mezcla puede corregir aquellos defectos, manteniendo al mismo tiempo sus características peculiares; esto es, que hay una mezcla cuyo efecto insecticida es mayor que la de (II) y un poco menor que la de (I), y que tal mezcla permite corregir tal defecto y hace la composición menos peligrosa para el ser humano.

50

55

Generalmente, los órgano-fosfatos producen gran efecto venenoso a través de la piel de los animales corrientes; sin embargo, las composiciones de que hablamos reducen ese efecto venenoso y aumentan la seguridad de su manipulación.

60

Usualmente, se considera que cuanto un insecticida hecho de órgano-fosfatos penetra en el cuerpo de los insectos o de los animales de mayor tamaño (a través de la boca o del pelo, o me



228090

65

70

75

diante la respiración) se les causa una colinesterasia hasta producirles la muerte. sin embargo, los inventores consideran que la producción de la colinesterasia y el efecto insecticida, ya sea como tal o como efecto venenoso para el ser humano, no se presentan por necesidad paralelamente; y tambien, en relación con una permuta entre ellos, dislocación y transporte de los organo-fosfatos que tienen lugar sobre el ser humano (Cuando está vivo), se supone que el envenenamiento o muerte de los insectos y animales de mayor tamaño no es causado por el mismo mecanismo como simple producción de una colinesterasia conforme hasta ahora solía creerse; y que deben existir algunas composiciones organo-fosfatadas que atacan fuertemente el sistema encimático de los insectos, pero que no afectan al sistema nervioso encimático de los seres humanos. Una sustancia así debe tener alto poder insecticida y ser menos venenosa para los seres humanos.

80

85

Los insecticidas a que se refiere este invento consisten en una composición de fosfatos diferentes, pertenecientes a las fórmulas (I) y (II), la cual produce un efecto insecticida menor que el de (I) y (II) por su efecto combinado y sinérgico, y puede reducir enormemente el efecto venenoso sobre el ser humano a una cantidad menor que el fuerte efecto venenoso de (I). Este hecho explica que las sustancias químicas de que hablamos produzcan un cambio importante del sistema encimático de los insectos y animales de mayor tamaño; de modo que esta invención es útil porque supone el descubrimiento de un nuevo efecto de los organo-fosfatos.

90

Como ejemplos de organo-fosfatos representados por la fórmula general (I), pueden enumerarse los siguientes: 4-nitrofenilfosfato dimetilico, 2,5-dinitrofenilfosfato diamilico, Los

228090



95

organo-fosfatos representados por la fórmula (II) comprenden, por ejemplo, el mercaptosuccinato O,O-dimetil-ditiofosfato dietílico, el mercaptosuccinate O,O-dietil-ditiofosfato dimetílico, el etilmercaptosuccinate O,O-metil-etilditiofosfato metílico, el mercaptosuccinate O,O-dimetilfosfato-dietílico.

100

Las composiciones químicas a que se refiere esta invención pueden emplearse directamente como otras composiciones adecuadas. Aquí, la palabra "vehículo" significa un medio, tanto sólido, como líquido o gaseoso, para llevar la sustancia venenosa al objetivo: insectos o plantas. Por ejemplo, pueden esparcirse con un vehículo sólido inerte, pulverizado, tal como arcillas, caolín, talco tierra de diatomacea, amino y similares. Como vehículo líquido puede emplearse un disolvente de los organo-fosfatos o no disolventes, los cuales pueden dispersar el agente venenoso o disolverlo por el agente suplementario. Por ejemplo, puede emplearse como vehículo líquido, la bencina, el querósín, el alcohol, la acetona, los eteres, los aceites animales o vegetales, los ácidos grasos, los esterres de ácidos grasos, los hidr carbonatos halógenos y sus derivados. Naturalmente, es preferible emplear agentes dispersadores o emulsivos y agentes humectantes, además de aquellos. Como vehículo gaseoso puede utilizarse, en forma de pulverización mixta, el aire, el nitrógeno, el gas carbónico, el clorato de metila, el freon (dicloro-difluometana CCl_2F_2).

105

110

115

En cualquier caso el vehículo nunca debe exceder de pH 8,5, puesto que la estabilidad de los componentes eficaces es reducida en el vehículo de naturaleza alcalina por encima de pH = 8,5.

120

La presente composición puede ser utilizada con arseniato de plomo, nicotina, rotenona, piretro, insecticidas, tales



125

como el BHC (hexaclorato de bencina), DDT (dicloro-difemiltri
cloroetana). Además de las mencionadas, las composiciones de
azufre, los compuestos de cobre, los compuestos de mercurio y
otros fungicidas semejantes y reguladores del crecimiento ve-
getal, tal como la hidrazida maleica, 2,4-D, pueden mezclarse
con la composición de que venimos hablando y pulverizarse simul-
táneamente, a fin de economizar el número de repeticiones de
la pulverización y trabajo, excepto en la utilización conjun-
ta de composiciones alcalinas. Algunos agentes tensio-activos
adaptados para ser usados con las presentes composiciones de-
bilitan la penetración de los organo-fosfatos a través del
pelo del ser humano, por lo que se reduce al efecto venenoso
sobre la piel y se logra el objetivo que persigue este inven-
to más eficazmente.

130

135

La proporción de la mezcla de los grupos (I) y (II) al
prepararse las composiciones a que se refiere esta invención va-
ría grandemente, de acuerdo con las propiedades de cada compo-
sición perteneciente al grupo respectivo y con el efecto que
produce sobre el sistema enzimático de los insectos y anima-
les de mayor tamaño.

140

145

Así que, en la misma combinación de los dos grupos (I) y
(II), la proporción de la mezcla puede variarse según la espe-
cie de los insectos de que se trate. Por consiguiente, la pre-
sente invención se refiere también a un procedimiento de fa-
bricación de productos químicos para la agricultura, mezclán-
dose dos grupos diferentes de organo-fosfatos, en la propor-
ción conveniente para lograr el objetivo, antes descrito, de
este invento.

150

Los ejemplos siguientes tienen por objeto servir de
ilustración al invento, En ellos, todas las cifras se refie-
ren al peso.



223090

Ejemplo I

155	Dietil-mercaptosucinato ditiofosfato O,O-dimetílico	10%
	Fosfato 4-nitrofenil-dimetílico	40%
	Xilol	30%
	Querosin	10%
	Agente emulsivo (agente tensio-activo no iónico, tal como el alcoilalilpoliox ₁ -etilenoglicol)	10%

Ejemplo II

160	Tiofosfato 4-nitrofenil-dimetílico	9%
	Metilmercaptosucinato ditiofosfato O,O-metiletílico	1%
	Diocetilftalato	80%
	Bencina	10%

Ejemplo III

165	Tiofosfato 4-nitrofenil-dimetílico	20%
	Dietilmercaptosucinato ditiofosfato-O.O dimetílico	20%
	Agente emulsivo especial (Iarasol)	50%

170 El nombre comercial o marca "Iarasol" representa un agente emulsivo, que es un producto de la condensación de polifenóis con óxido de etileno, y que actúa para reducir la penetración del organo-fosfato a través de la piel humana.

Ejemplo IV

175	Tiofosfato 4-nitrofenil-dimetílico	8%
	Dietilmercaptosucinato ditiofosfato-O.O-dimetílico	12%
	Tierra de diatomeas	20%
	Talco	40%
	Caolín	10%
	Agente dispersivo y humectante	10%

180 Lo siguiente ilustra algunos resultados de ensayos sobre los efectos venenosos de los insecticidas.



220090

Ejemplo V

Grupo (I) Tiofosfato 4-nitrofenil-dietilico

Grupo (II) Dietilmercaptosucinato ditiofosfato O,O-dimetilico,

185 La proporción de la mezcla (I) : (II) se toma como 10:0, 8:2, 6:4, 4:6, 2:8, y 0:10; Los insectos empleados: gorgojo de habichuela Azuki (adulto).

190 Procedimiento seguido para el ensayo: Ninguna adición de disolventes orgánicos, a fin de evitar el efecto de disolventes. Se añade el mismo agente emulsivo a la composición y se diluye la mezcla con agua. Se prepara una solución emulsiva concentrada, de tal forma que contenga un 50% de composición venenosa.

% Muertes producidas despues de:

195	Proporción de la mezcla	Proporción de la dilución (Nº de veces)	1 hora	4 horas	8 horas	24 horas
	10:0	5,000	10.2%	35.4%	57.0%	92.5%
		10,000	7.0	8.0	28.5	75.7
200	8:2	5,000	9.6	40.5	64.2	90.1
		10,000	6.8	15.9	32.8	80.4
	6:4	5,000	18.9	54.7	84.3	100.0
		10,000	11.3	27.1	59.8	87.0
	4:6	5,000	21.4	58.6	88.9	100.0
205		10,000	13.8	31.3	57.3	98.2
	2:8	5,000	5.0	18.7	47.8	87.0
		10,000	2.5	3.5	19.0	62.2
	0:10	5,000	4.5	15.2	28.0	67.0
		10,000	-	1.0	11.5	48.0

210 Ejemplo VI

Se aplicó el mismo producto químico, al igual que en el ejemplo V, a ratones (machos) para ensayar el efecto venenoso sobre la piel, y se obtuvieron los siguientes resultados:

215 Una porción de la droga se muestra en mg. por kg. de peso de ratones.

Procedimiento para hacer un ensayo: Se corta el pelo de los costados de los ratones y se aplica la composición venenosa por medio de una micro-pipeta, a fin de que no sea chupada por los



228090

ratones.

	Proporcion de la mezcla	Cantidad de productos químicos	% Muertes después de 24 horas	des- 48 ho.	Observaciones
210					
215	10:0	100 mg/kg	5/10	7/10	Todos muertos al cabo de 3 días.
		200	9/10	10/10	
		300	10/10	10/10	
	8:2	200	2/10	6/10	2 muertos después de 3 días.
		300	8/10	9/10	
	6:4	200	0/10	1/10	
		300	3/10	5/10	Todos muertos después de 3 días.
	5:5	200	0/10	0/10	Uno muertos después de 4 días
		300	2/10	3/10	
220	4:6	200	0/10	0/10	Ninguno muerto
		300	0/10	1/10	
225	2:8	200	0/10	0/10	" "
		300	0/10	0/10	" "
	0:10	200	0/10	0/10	" "
		300	0/10	0/10	" "

Ejemplo VII

1. Grupo (I) Difosfato 4-nitrofenilédietílico "parathion"
 - 230 2. Grupo (II) Dietilmercaptosucinato ditiofosfato O.O-dimetílico "malathion"
 3. La presente composición (proporción de mezcla 1:1).
- Insectos empleados : drosophila melanogaster Meig.
- Procedimiento seguido para el ensayo :Cámara termostática de
- 235 cerca de 25°C, y 75% de unidades.
- Productos químicos empleados: 50% de emulsión.
- Aparato empleado: un cilindro de vidrio, de un diámetro de 20 cm. y una altura de 40 cm.
- Insectos empleados para el ensayo: De 25 a 30 Drosophila ,
- 240 adultos; espárcese 0,1 cm³ de productos químicos en el cilindro bajo una presión de cerca de 0.7 Kg./cm².

Se contó el número de adultos afectados, después de una hora justa y los resultados encontrados fueron los siguientes:



228090

245	Productos químicos de ensayo	Nº de insec tos.	Min. 15	Min. 20	Min. 25	Min. 30	Min. 35	Min. 40	Min. 45	Min. 50
-----	------------------------------	------------------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------

	La presen- te composi ción	224	1.78	5.35	19.64	48.21	69.64	80.35	91.07	96.42
--	----------------------------	-----	------	------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

250	"Parathion"	240	1.66	6.66	15.00	30.00	55.00	81.66	86.66	
-----	-------------	-----	------	------	-------	-------	-------	-------	-------	--

	"Malathion"	212	3.77	16.98	33.96	49.05	62.26	66.03	81.13	
--	-------------	-----	------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	--

El número de muertes que indica la tabla anterior muestra el resultado promedio de los ensayos.

255 De los resultados arriba indicados, se deduce claramente que la composición a que se refieren estas líneas actúa un poco más rápidamente que el "parathion" y el "malathion".

Ejemplo VIII

- 260
1. Grupo (I) Tiofosfato 4-nitrofenil-dietílico "parathion".
 2. Grupo (II) Dietilmercaptosucinato ditiofosfato O.O-dimetílico "malathion".

3. La presente composición (Proporción de la mezcla 1:1)
Insectos utilizados: Cochinilla de plantas bermejas (metatetranychus citri McG)

265 Procedimiento seguido para el ensayo: Se sumerge un retoño de citrus que tenga adheridas un gran número de cochinillas en las siguientes soluciones diluidas, y después se coloca en un frasco que contenga un poco de agua; y se observará el número de muertes que se producen entre las cochinillas al cabo de 24 horas.

270 Se marcan los huevos y ninfas con una pincelada y se dejan secar para observar el número de muertes, y se mete el grupo en una incubadora que se mantiene a una temperatura constante de 25°C, y después se observa el desarrollo y salida de los insectos.

275 Resultados:



228090

1. Efectos sobre el adulto:

	Productos químicos de ensayo	Nº de insectos	Mortalidad (%)
	Emulsión de "parathion", 6.000 veces	437	89,2
280	La presente composición 6,000 "	270	98,8
	Emulsión de "malathion" 6,000 "	218	88,1
	Agua	227	7,9
	Sin tratamiento	307	2,0

2. Efectos sobre la ninfa:

	Productos químicos de ensayo y proporción de la dilución	Nº de insectos	Mortalidad (%)
	Emulsión de "parathion" 2.000 veces	110	45,5
	La presente composición 2.000 "	94	96,8
	Emulsión de "malathion" 2.000 "	68	88,2
290	Sin tratamiento	40	5,0

3. Efectos sobre los huevos:

	Productos químicos de ensayo y proporción de la dilución	Nº de insectos	Mortalidad (%)
	Emulsión de "parathion" 4.000 veces	277	57,8
295	La presente composición 4.000 "	215	72,2
	Emulsión de "malathion" 4.000 "	374	64,8
	Sin tratamiento	224	7,1

Ejemplo IX

- 300
1. Grupo (I) dietil-4-nitrofeniltiofosfato.
 2. Grupo (II) dietil-mercaptosuccinato O.O-dimetílico-ditiofosfato.

Proporción de la mezcla (I) : (II) = 0:50, 10:40, 20:30, 25:25,
30:20, 40:10, 50:0

Insectos utilizados: *Drosophila melanogaster*

305 Procedimiento: El método de la mesa giratoria



228090

Ejemplo XI

Pruebas hechas sobre gorgojos de habichuela Azuki

Composiciones utilizadas

340

Grupo (I) metilparathion

Grupo (II) dietilmercaptosucinato O.O-dimetil-ditiofosfato

Proporción de la mezcla: Grupo (I):(II) = 0:40, 10:30, 20:20,

30:10, 40:0

Concentración: 1;000 veces

345

Proporción de la mezcla

Mortalidad (%)

0:40

50.5

10:30

75.4

20:20

85.1

30:10

80.0

40: 0

78.5

350

Ejemplo XII

Pruebas sobre metatetranychus citri McGregor

Composiciones utilizadas: las mismas que en el ejemplo XI

Concentración: 1.500 veces

355

Resultados después de los 6 días:

Proporción de la mezcla

Mortalidad de los huevos (%)

0:40

62.0

10:30

70.5

20:20

75.0

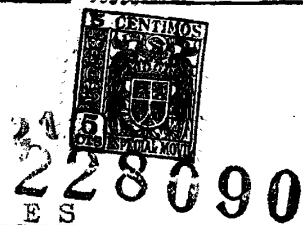
30:10

60.4

360

40: 0

50.2



REIVINDICACIONES

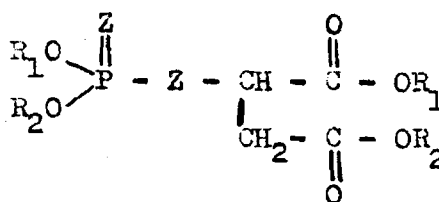
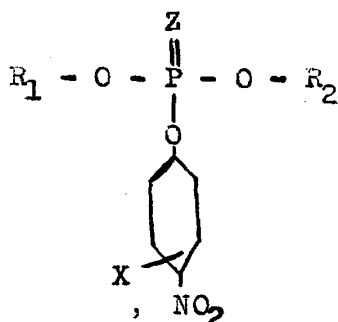
365

1ª.- PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE UN PRODUCTO INSECTICIDA PARA LA AGRICULTURA, caracterizado porque se efectúa mezclando materiales de dos grupos de organo-fosfatos, expresados mediante las fórmulas generales (I) y (II), a saber:

grupo (I)

grupo (II)

370



375

en las que R₁ y R₂ representan un grupo alcaloide, C_nH_{2n+1} en la que n=1 ó 2; Z representan azufre u oxígeno; y X representa hidrógeno o cloro.

380

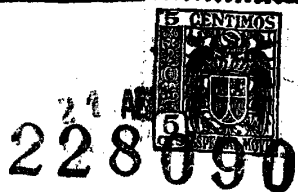
2ª.- PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE UN PRODUCTO INSECTICIDA PARA LA AGRICULTURA, según reivindicación primera, ^{caracterizado} por el empleo del material de dichas fórmulas (I) y (II) y un vehículo.

385

3ª.- PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE UN PRODUCTO INSECTICIDA PARA LA AGRICULTURA, según reivindicaciones anteriores, caracterizado por el empleo de los materiales de los dos grupos de dichas fórmulas (I) y (II), un vehículo sólido pulverizado y un agente humectante.

390

4ª.- PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE UN PRODUCTO INSECTICIDA PARA LA AGRICULTURA, según reivindicaciones anteriores, caracterizado por el empleo de una mezcla de los materiales de los dos grupos de dichas fórmulas (I-) y (II) y un vehículo gaseoso.



395

5^a.- PROCEDIENDO DE FABRICACION DE UN PRODUCTO INSECTICIDA PARA LA AGRICULTURA, segun reivindicaciones anteriores, caracterizado por el empleo de una mezcla de los materiales de los dos grupos de dichas fórmulas (I) y (II) y algún otro insecticida.

400

6^a.- PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE UN PRODUCTO INSECTICIDA PARA LA AGRICULTURA, según reivindicaciones anteriores, caracterizado por el empleo de una suspensión acuosa de materiales de los dos grupos expresados por dichas fórmulas (I) y (II), cuya suspensión contiene un agente tensio-activo, como por ejemplo un agente emulsivo, un agente dispersante, un agente humectante, un agente espelente y un agente pegajoso o adhesivo.

405

7^a.- PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE UN PRODUCTO INSECTICIDA PARA LA AGRICULTURA, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se adiciona fosfato 4-nitrofenil-dimetílico, dimetilmercaptosucinato ditiofosfato O.O-dimetílico, xilol, querosén y un agente emulsivo.

410

8^a.- PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE UN PRODUCTO INSECTICIDA PARA LA AGRICULTURA, según reivindicaciones anteriores, caracterizado por comprender tiofosfato 4-nitrofenil-dietílico, dietilmercaptosucinato ditiofosfato O.O-dimetílico.

415

9^a.- PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE UN PRODUCTO INSECTICIDA PARA LA AGRICULTURA, según reivindicaciones anteriores, caracterizado por comprender tiofosfato 4-nitrofenil-dimetílico, dietilmercaptosucinato ditiofosfato O.O-dimetílico.

420

10^a.- PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE UN PRODUCTO INSECTICIDA PARA LA AGRICULTURA, caracterizado porque el producto se emplea para tratar plantas en crecimiento con la mezcla de material en dos grupos, representados por dichas fórmulas (I) y



228090

(II), un vehículo y un agente activo de superficie, siendo apli cada la mezcla a la planta en forma finamente pulverizada.

425

11^a Se reivindica, por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE UN PRODUCTO INSECTICIDA PARA LA AGRICULTURA".

Todo conforme queda descrito en la presente memoria, que consta de dieciséis páginas escritas a máquina.

430

Madrid, 21 de Abril de 1.956

ALFONSO UNGRIA