



327783

CERTIFICADO
DE
ADICION

por "MEJORAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 317.148
POR PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PESTICIDAS", a favor
de DON JOSE ANTONIO SERRALLACH JULIA, de nacionalidad española,
residente en BARCELONA, Castillejos, nº 239.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a mejoras en el objeto de
la patente principal nº 317.148, por "Procedimiento para la
preparación de pesticidas"

I. INTRODUCCION

5. Después de la II Guerra Mundial, la agricultura de todo el mundo ha incrementado sus rendimientos y mejorado la calidad de los cultivos gracias a la creación de nuevos pesticidas sintéticos (insecticidas, fungicidas, desinfectantes de los suelos, herbicidas y bactericidas) y al empleo de la selección de semillas, nuevos y mejores abonos junto con la mecanización, a pesar del descenso general de la población agrícola en los principales países productores.
- 10.



Esta invención se refiere a una mejora en la formulación de pesticidas, especialmente los utilizados en agricultura.

Más específicamente se refiere a materias activas pesticidas auto-emulsionables de naturaleza líquida y sólida, aplicadas ya sea

5. a) LIQUIDAS SOLAS
- b) LIQUIDAS DISUELTAS ENTRE SI
- c) PESTICIDA(S) SOLIDO(S) DISUELTO(S) EN PESTICIDA(S) LIQUIDO(S)

conteniendo, todos estos preparados, productos tensioactivos y disolventes, según la práctica actualmente generalizada o sin necesidad

10. de disolventes en virtud del nuevo arte.

Finalmente, trata de la importancia del tamaño de partículas para el logro de resultados pesticidas y revela fórmulas para preparados auto-emulsionables de pesticidas que, agitados en agua o en contacto con el rocío matinal o la lluvia, dan líquidos de pulverización o espolvoreos

15. que forman emulsiones con glóbulos de diámetro coloidal de alta actividad y dan efectos sinérgicos en el caso de mezclas binarias, ternarias y múltiples.

II. SITUACION ACTUAL DE LA FORMULACION DE PESTICIDAS

A. METODOS Y OBJETIVOS

5. Los productos orgánicos utilizados hoy día como pesticidas agrícolas, requieren, para ser eficaces, una adecuada preparación previa llamada formulación.

10. Esta se consigue por el proceso de micronización o por la disolución de ingredientes activos en disolventes apropiados con la adición de uno o varios agentes tensioactivos y otros especiales (mojantes, dispersantes, emulsificantes, adherentes, estabilizantes, materia inerte) que convierten el ingrediente activo en un polvo mojable, una solución concentrada de la materia activa en un disolvente orgánico fácilmente emulsionable en agua o un espolvoreo.

El objeto de la formulación es múltiple:

15. a) La distribución uniforme de la materia activa en el caldo en el caso de polvos mojables, soluciones emulsionables y espolvoreos.

b) Formación de emulsiones estables cuando se diluyen en agua en el caso de soluciones concentradas emulsionables de las materias activas.



c) Aumento de la actividad pesticida en comparación con la materia activa técnica sin formular, derivándose

d) Mejor cobertura de hojas y frutos en el momento de la aplicación, resultando así mejor protección contra las plagas.

5. e) Mejor adherencia sobre las hojas.

f) Mayor persistencia de la materia activa por un período prudencial contra el viento, el oxígeno, la luz.

B. TIPOS DE PREPARACIONES FORMULADAS

Los pesticidas pueden ser formulados para su empleo en pulverizaciones o en espolvoreos:

1. Pulverizaciones

Los preparados para utilizar en pulverizaciones deben ser diluidos en agua antes de su aplicación y se presentan en forma de:

- a) Polvos mojables, dispersables en agua y
- 15. b) Soluciones concentradas, dispersables en agua

2. Espolvoreos

Los productos de espolvoreo son para utilizar sin agua. El lugar de ésta lo ocupa una materia inerte. La aplicación se hace con



aparatos generadores de una corriente de aire que hace salir el polvo del recipiente formando nubes que se posan sobre las hojas, flores y frutos del cultivo respectivo y lo protegen.

C. ESTADO ACTUAL DE ESTE ARTE

5. Los avances en el campo de la química agrícola han producido después de la II Guerra Mundial, y a un coste tremendo de investigación, un desarrollo tempestuoso de pesticidas de síntesis orgánica y totalmente nuevos. A esta "belle époque" ha sucedido en estos últimos años un "ralentissement" que constituye una invitación para la mejora e incremento de la eficacia de los pesticidas ya conocidos (ya solos o "integrados" en mezclas moleculares, esto es, soluciones) mediante un estudio más profundo de métodos de formulación y su influencia sobre la actividad de los pesticidas.

15. Ha existido en todo este tiempo una laguna en la formulación: los químicos orgánicos han realizado un trabajo excelente en su síntesis de pesticidas y tensioactivos (ver más abajo) pero los estudios físico-químicos de la formulación quedaron rezagados por lo que no pudo sacarse el máximo provecho de los productos ya conocidos sobre los cuales se han gastado ya millones de dólares probando su toxicidad contra las plantas y seres humanos y "localizando" los grupos y estructuras de actividad pesticida.

20. En consecuencia, los actuales procesos de formulación que en muchos casos resultan caros y complicados y los productos finales, no cumplen bien los múltiples objetivos arriba apuntados.



En los polvos mojables la dispersión en agua y la adherencia sobre las hojas de muchos productos deja algo que desear y, por tanto, el líquido de pulverización no da la protección que cabría esperar.

En los concentrados líquidos, el tamaño de partículas del caldo

5. de pulverización es grande e irregular. Poca atención se ha prestado a este importante factor ni por parte de los fabricantes de tensioactivos ni de los formuladores. Por ejemplo, los fabricantes dan el porcentaje de materia activa pero no indican el tamaño de partículas que tendrá en el líquido de pulverización con agua dura o blanda, lo cual vendría a ser lo mismo que decir de otra forma la superficie de actividad pesticida que venden, y que constituye una característica muy importante.
- 10.

- Los fabricantes de tensioactivos dan distintas composiciones de formulación para los diversos pesticidas sin entrar en la bondad del producto en el líquido de pulverización (tamaño de partículas, adherencia, dispersión, etc.)
- 15.

En la preparación de espolvoreos se toman en cuenta métodos físicos en vez de químicos y físico-químicos.

- Por tanto, existe un considerable potencial de mejoramiento a base de investigación en la fase de aplicación (de la cual la formulación es una parte esencial), con vistas a un máximo despliegue de la acción pesticida al más bajo coste posible, que prometa en algunos casos resultados más rápidos y menos costosos que la creación de nuevos pesticidas con la imprescindible serie de años de estudio y
- 20.



gastos a distintos niveles, sobre todo en ensayos farmacológicos y en el campo.

D. LOS TENSIOSACTIVOS Y SU FUNCION

1. Introducción

5. Dada la importancia de los tensioactivos en la formulaciones, vamos a pasar revista de su estructura y acción.

2. Teoría

Los tensioactivos son solutos orgánicos que a baja concentración presentan propiedades especiales físicas, químicas y físico-químicas. Ejercen una considerable influencia sobre la energía superficial de sus solventes. Por esta razón se les llama agentes de tensión superficial o tensioactivos.

10.

Su acción comprende:

15.

- a) disminución de la energía superficial
- b) adsorción en la interfase y
- c) formación de micelas en el disolvente.

20.

Los fenómenos de mojabilidad, emulsificación, dispersión, detergencia, solvatación y formación de espuma son resultado de su influencia sobre la energía superficial en las interfases sólido-líquido, líquido-líquido, líquido-aire, sólido-aire.



Los tensioactivos poseen una estructura lineal o ramificada con radicales, con un extremo compatible con un sistema disolvente y el otro extremo compatible con otro sistema pero incompatibles entre sí: siendo un tipo de radicales hidrófobo y otros hidrófilos.

5. Según la estructura ejercen diversas acciones sobre los sistemas. Estas acciones pueden resumirse como sigue:

a) Formación de micelas

- Los tensioactivos en solución cubren los límites de las interfaces con una película monomolecular, el exceso forma agregados de moléculas en los disolventes, llamados micelas.
- 10.

Las micelas actúan como hidrotropo, "solubilizan" por así decirlo sustancias hidrófobas en el agua.

b) Mojabilidad

- Las moléculas de los tensioactivos apropiados que cubren los límites de fase (líquido-aire y líquido-sólido) tienden a repelerse, venciendo las fuerzas de atracción (tensión superficial) de las moléculas, produciéndose un efecto de dispersión, tanto mayor cuanto menor es la energía superficial que originan por su acción.
- 15.

c) Dispersión

20. Las partículas líquidas o sólidas insolubles en agua están cubiertas



de una capa monomolecular del tensioactivo dispersante con el extremo lipófilo dirigido hacia la partícula y el extremo hidrófilo (polar) hacia la fase acuosa. Las partículas adquieren una carga eléctrica que las hace repelentes entre sí y mantenerse en suspensión.

5. d) Emulsificación

Hay dos posibilidades en emulsificación. Sistemas en los cuales una fase líquida, por ejemplo, agua, es dispersada en partículas finas en la otra fase líquida, por ejemplo, W/O (abreviación de agua "water" y aceite "oil") e inversamente, aceite en agua: O/W.

10. La ilustración siguiente se refiere al segundo caso.

Las moléculas del emulsificante disueltas en la fase aceite, en contacto con el agua se orientan (dipolo, magneto), emigrando con el extremo hidrófilo hacia el agua, formando una nueva fase (interfase aceite-emulsificante-agua), una película mono o polimolecular que se adhiere a la superficie de las partículas de aceite, confiriéndoles una carga eléctrica y actuando como barrera física.

3. Tipos

Según su carácter electrolítico los tensioactivos pueden dividirse en tres grupos, los no-iónicos, los aniónicos y los catiónicos.



a) No-iónicos

i. Química

- El grupo no-iónico comprende principalmente productos de condensación del óxido de etileno o de propileno con fenoles, alcoholes o ácidos grasos/o sea copolímeros de polioxietileno, con grupo hidrófobo alquil o alquilaril con enlace eter, ester, amida o múltiple. El número de grupos de óxido de etileno es variable dando tensioactivos que permiten un fácil ajuste del equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB).
- 5.
10. HLB (equilibrio hidrófilo-lipófilo) número (1-40) es una expresión empírica del comportamiento del tensioactivo-emulsificante. Cuanto menor es el número (1-9) el emulsificante es más soluble en aceite, cuanto más elevado (11-40) indica el aumento de solubilidad en agua.

ii. Fórmulas

15. He aquí algunos ejemplos:
- condensado de (óxido de etileno)_n - octilfenol, donde n puede ser de 1 a 40
 - condensado de (óxido de etileno o propileno)_n - lauril alcohol
 - laurato sorbitano polioxietilenado
- 20.
- (óxido de etileno)₆ - alquil alcohol
 - (óxido de etileno)₈ - para nonilfenol-alcohol
 - glicerol-mono-estearato
 - monooleato de propileno-glicol



iii. Propiedades

Los tensioactivos del tipo no-iónico son menos sensibles a la dureza del agua y generalmente compatibles con todos los tipos de tensioactivos.

5. El tipo éter tiene una mejor estabilidad comparado con los ésteres.

A veces están disueltos en butanol, etanol, isopropanol, etc. para mejor solubilidad.

No se ionizan y se emplean principalmente para sistemas no acuósos.

10. Son menos reactivos, menos penetrantes debido a la gran molécula, tienen la concentración crítica micelar relativamente baja/ 0,01% para el nonilfenol polioxietileno (10) éter/ y son menos fitotóxicos.

b) Aniónicos

i. Química

15. Los tensioactivos aniónicos son ésteres o sales de ácidos grasos $R-COO-Na$, $R-COO-R_1$ o condensados de ácido sulfúrico con alcoholes grasos. Los más corrientes son los jabones. El extremo hidrófilo se une directamente o a través de enlaces intermedios con el grupo hidrófobo que es grande y forma un ión negativo.



ii. Fórmulas

He aquí algunos ejemplos:

- Estearato sódico
- Palmitato sódico
- 5. - Jabones de resinas
- Aceites sulfonados
- Esteres sulfonados de ácido ricinoleico
- Lauril alcohol sulfonato
- Dodecilbenzeno sulfonato (ácido o sal Na, Ca, NH₄, etc.)
- 10. - Sal sódica de dibutilnaftaleno sulfonato
- Sal sódica de dioctil sulfosuccinato etc.
- Sal sódica de polioxietilenosulfato
- Sodium alquil polioxietilenosulfato
- Alquilmetilsulfonato de hidrocarbones alifáticos o aromáticos tales
- 15. como la sal sódica de sulfonato tetradecilbenceno.

iii. Propiedades

La mayoría de ésteres de ácidos grasos forman un precipitado insoluble en agua dura y son ligeramente alcalinos en solución acuosa.

Otros son compatibles con agua dura y tienen una reacción neutra.

- 20. Todos son incompatibles con tensioactivos catiónicos. Son más reactivos, forman emulsiones de rotura rápida, tienen una concentración micelar crítica más elevada (sodium dodecil sulfato 0,2%, sodium dioctil sulfosuccinato 0,07%) y son generalmente más fitotóxicos.



c) Catiónicos

1. Química

Los catiónicos contienen normalmente nitrógeno en forma de amonio ($R-NH_3-Cl$) o un grupo amino unido directamente o por enlaces intermedios con el grupo hidrófobo.

5.

ii. Fórmulas

- Cloruro de tetrametilamonio
- Hidrocloruro de octadecilamina
- Cloruro de dodecilbenzil trimetil amónico
- 10. - Cloruro de laurilamina
- Cloruro de estearil monoetanolamida

iii. Propiedades

Este tipo de tensioactivo es capaz de ionización para dar un ión halógeno cargado negativamente y un ión hidrófobo cargado positivamente. Las sales de fosfonio y sulfonio también pertenecen a este grupo.

15.

4. Resumen

La debida selección de los mencionados productos solos o en mezclas en las adecuadas proporciones, añadidos a la materia activa, y otros auxiliares producirá, ya sea

20.



- polvos mojables
- espolvoreos mojables
- soluciones pesticidas auto-emulsionables, en disolventes
- pesticidas líquidos auto-emulsionables (parte del arte en cuestión).

5.

5. Productos

En la descripción de esta patente se darán varias composiciones de formulaciones para productos químicos agrícolas con objeto de demostrar los factores que influyen en la calidad de un producto líquido auto-emulsionable, o sea, el tamaño de partículas que resulta cuando se incorpora como líquido de pulverización.

10.

El campo es tan enormemente extenso que el mismo efecto, o sea, tamaño coloidal o semicoloidal puede obtenerse por distintas combinaciones de productos según la materia activa, el fabricante e incluso a veces la partida de fabricación de una misma fábrica.

15.

6. Marcas y fabricantes

Muchos de los fabricantes de productos químicos de los Estados Unidos producen tensioactivos. He aquí algunos ejemplos:

a) No-iónicos

20.

1. Atlas Manufacturing Co.



Los "Spans" son ésteres de distintos ácidos grasos y anhídridos de hexitales. Se fabrican con distinto HLB.

	<u>Composición química</u>	<u>HLB</u>
5.	Span 20 Sorbitan monolaurato	8,6
	" 40 Sorbitan monopalmitato	6,7
	" 60 " monostearato	4,7
	" 80 " monooleato	4,3

- Tweens

Los "Tweens" son spans con diferente número de grupos polioxi-etileno, también con distinto HLB como sigue:

	<u>Composición química</u>	<u>HLB</u>
15.	Tween 80 Span 80 polioxi-etileno	15,0
	" 60 " 60 "	14,9
	" 40 " 40 "	15,6
	" 20 " 20 "	16,7

11. Rohm & Haas Co.

- Tritons

La Rohm & Haas fabrica distintos tensioactivos bajo la marca registrada Tritons. Los no-iónicos son ésteres de alquilfenolpolietileno óxido 5 a 40 grupos de óxido de etileno.



ii. Antara

- Igepons

Los Igepons son oleilmetiltaurato, etc. Tienen distinta estructura, a saber:

5. Igepon AP 78 Sodium oleil isotionato
 " CN 42 " N ciclohexil N Palmitil taurato
 " T 77 " N metil N Oleoil taurato

iii. Colgate

- Arctic Syntex L

10. El Arctic Syntex L es una sal sódica de monoglicerido sulfonado de ácido graso de aceite de coco.

c) Catiónicos

i. Armour

- Arquad 12

15. El Arquad 12 es un cloruro amónico de lauril trimetil.



ii. Onix

- Ammonyx G

El Ammonyx G es un claruro amónico de cetil dimetil benzil.

Además de estos productos y fabricantes, existen en todo el mundo industrial muchos otros que tienen productos similares o distintos. En Estados Unidos, Dow, Unión Carbide, Jefferson, Stepan, Monsanto, Olin Mathieson, por ejemplo.

En Inglaterra hay Lankro Co. que fabrica la serie Ethylan, la cual comprende tensioactivos no-iónicos, aniónicos y catiónicos.

10. En Belgica la casa Tensia produce una gran variedad de ellos y lo mismo en los demás países industriales.

Muchos fabricantes no garantizan la composición exacta de sus productos. Así es preciso, para cada formulación, ajustar la concentración a fin de obtener el tamaño de partículas deseado.

15. Para el mundo de la química agrícola, sólo deben elegirse tensioactivos de la más baja o ninguna fitotoxicidad para los cultivos a que van destinados.



E. OTROS COADYUVANTES Y SU FUNCION

1. Introducción

5. Además de los tensioactivos, pueden incorporarse a un pesticida otros coadyuvantes para mejorar su acción. Estos son los adherentes, los estabilizantes y materias inertes.

Aunque no constituyen la esencia del arte en cuestión, se da más abajo un resumen de sus objetivos y propiedades.

No deben estorbar la misión de los tensioactivos, sino colaborar a ella.

10. 2. Adherentes

15. Los adherentes no son tensioactivos en el sentido estricto de la palabra. Su objetivo es facilitar la adherencia de la fase insoluble dispersada en el líquido de pulverización sobre el follaje, tallos y frutos y protegerlo de ser lavado por la lluvia y el viento.

20. Los adherentes suelen ser coloides protectores solubles o dispersables en agua como la caseína, la albúmina de la sangre, la gelatina, los polímeros sintéticos como el cloruro de polivinilo y las resinas acrílicas, la celulosa metilica, etc. El aceite es también un adherente.



En la invención que nos ocupa, los pesticidas, líquidos orgánicos mencionados son generalmente insolubles en agua, tienen una consistencia viscosa y no necesitan adherentes. La acción mojante y dispersante de los tensioactivos efectúa una buena e uniforme cobertura de la superficie.

5.

Los tensioactivos catiónicos debido a la carga positiva son también adherentes por estar las plantas cargadas negativamente, pero pueden ser fitotóxicos.

En general, cuanto menor el tamaño de partículas mejor la toxicidad.

10.

3. Estabilizantes

Hay dos tipos de estabilizantes: los estabilizantes químicos que protegen contra la acción de la luz y el oxígeno y el cambio de Ph y los estabilizantes físicos.

15.

Sabido es que las plantas segregan líquido para descomponer las pesticidas una vez se hallan éstos sobre las hojas, por ejemplo sustancias alcalinas. Los estabilizantes para este caso pueden ser amortiguadores o productos alcalinos.

20.

La película de ciertos tensioactivos en la interfase de dos componentes inmiscibles actúa como barrera eléctrica o mecánica evitando la fusión de partículas. Las sustancias que forman coloides se comportan de manera parecida.



4. Diluyentes

Hay dos clases de diluyentes: los disolventes y las cargas inertes.

a) Disolventes

5. Los disolventes se emplean para hacer posible la disolución de la materia activa; lo que entonces se emulsiona en el disolvente, no la materia activa. Se emplean generalmente en proporciones elevadas con respecto a la materia activa.

10. En algunos casos los disolventes se emplean para lograr una densidad similar al agua, mejor estabilidad de emulsión y mejor efecto aparente de auto-emulsificación.

Pueden utilizarse también como reductores de la viscosidad en cantidades mucho más pequeñas. Ejemplos de disolventes son el agua, los hidrocarburos clorados, xileno, naftasolvente, tetralina, cetonas, alcoholes, etc.

15. Con disolventes solubles en agua como ciclohexanone, puede conseguirse una dispersión de microcristales de pesticida en el agua (lindane-ciclohexanone-tensioactivo).

b) Cargas inertes

20. Las cargas inertes se emplean en la preparación de espolvoreos y polvos mojables: caolín, talco, tierra de infusorios, silicatos sintéticos, etc.



- Su estructura: ya sea redonda, llana o porosa es muy importante para la acción de la materia activa incorporada a ellos. Si son redondas o llanas y su tamaño de partículas es pequeño la acción es rápida. Si en cambio son porosas y/o grandes, la materia activa actúa muy lentamente.
- 5.

o) Sólidos disueltos en pesticidas líquidos

- Los pesticidas sólidos como dimetoato, lindane, diclorodifeniltricloroetanol, DDT, sevin, pueden ser disueltos en pesticidas líquidos como malathion, dinocap, chlordane de 7 - 50% (según la mezcla) y transformados en concentrados auto-emulsionables sin la adición de disolventes.
- 10.

- La adición de componentes sólidos a un pesticida líquido aumenta la viscosidad y a veces podría ser conveniente pero no necesario añadir pequeñas porciones de un reductor de viscosidad como cloruro de metileno, evitando así la complicación del calentamiento, pero la parte importante es el tamaño de partículas resultante en el líquido de pulverización.
- 15.

III. NUEVOS CONCEPTOS EN LOS METODOS DE FORMULACION

A. OBJETO

El objeto del nuevo arte es perfeccionar los métodos actuales de



formulaciones y con ello mejorar la actividad a menor coste de los pesticidas líquidos, mezclas de los mismos o soluciones de pesticidas sólidos en pesticidas líquidos con las siguientes ventajas:

5. a) Sencillez y más bajo coste de formulación.
- b) Estabilidad excelente en el almacén por estar presente un mínimo de productos y ser preciso un mínimo de operaciones para la formulación.
- c) Preparación rápida del caldo de pulverización.
- d) Suspendibilidad y dispersabilidad excelentes.
10. e) Muy buena cobertura.
- f) Gran adherencia sobre las hojas.
- g) Inocuidad ligada sólo a un buen empleo.
- h) Superior efectividad gracias al tamaño de partículas coloidal del dinocap, que da buena cobertura u otro(s) producto(s).
15. i) Inferiores dosis necesarias para lograr los mismos efectos.
- j) Resumen: efectividad a menor coste con mayor seguridad.



B. ALCANCE

1. Lista de productos

La presente invención se refiere a:

- a) Pesticidas líquidos de síntesis orgánica solos.
- 5. b) Soluciones de los indicados pesticidas entre
- c) Soluciones de pesticidas sólidos en pesticidas líquidos.

2. Tipos

El nuevo método puede aplicarse a todos los pesticidas como fungicidas, insecticidas, acaricidas, herbicidas y nematocidas, conocidos hoy día
10. o que lleguen a sintetizarse en el futuro.

3. Ejemplos

Los pesticidas y sus soluciones que pueden formularse según esta patente son numerosos. Citaremos unos cuantos ejemplos.

a) Pesticidas líquidos

15. Fungicidas, insecticidas, acaricidas, nematocidas y herbicidas líquidos.
Por ejemplo,



- 1,2,4,5,6,7,8,8-octacloro-3a,4,7,7a-tetrahidro-4,7-metanoindano
(Chlordane)
- O,O-dimetil O-(2,2-diclorovinil) fosfato (DDVP)
- O,O-dietyl O (y S)-2- (etiltio) etil fosforothioatos (Demeton)
- 5. - O,O-dietyl O-(2-isopropil-6-metil-4-pirimidinil) fosforotioato
(Diazinon)
- O,O,O', O'-tetraetil S, S'-metileno bisfosforoditioato (Ethion)
- O,O-dimetil S-(1,2-dicarbetoetil) fosforoditioato (Malathion)
- O,O-dimetil S- [2-(etilsulfinil)etil] fosforotioato (Meta Systox)
- 10. - O,O-dietyl S-(p-clorofeniltiometil) fosforoditioato (Trithion)
- etil 4,4'- diclorobenzilato (Chlorobenzilate)
- mezcla de isómeros de 1,3-dicloropropene y 1,2-dicloropropene (D-D)
- 1,2-dibromo-3-cloropropene (Nemagon)
- 2,4-dinitro-6-(2-oetil) fenil crotonato (Dinocap)
- 15. - Nonildinitrofenil-Butirato y derivados y productos relacionados,
y todos los demás de naturaleza líquida.



b) Mezclas de pesticidas (líquido en líquido, sólido en líquido)

Hay una infinita variedad de posibilidades según su solubilidad. Por ejemplo, Dinocap con Malathión, el sólido Dimetoato (Metil dimetil-ditiosfosforilacetamida) en Malathión, el sólido Chlorfenson (p-clorofenil p-clorobenzenosulfonato) con Dimetoato sólido en Malathión etc.

5.

4. Ilustración

Ilustraremos esta invención valiéndonos del fungicida líquido: Dinocap, los insecticidas líquidos Malathión y Chlordane, las soluciones de Dimetoato en Malathión y las soluciones de Dimetoato, Chlorfenson en Malathión, por una parte; y con Chlorfenson y Dichloro-Diphenyltrichlor-ethanol, por otra.

10.

C. METODO

1. Tamaño coloidal de partículas

El nuevo arte consiste en el empleo de la materia activa líquida como disolvente del agente o agentes tensioactivos con la estructura y la debida concentración que da un producto auto-emulsionable de suspensión coloidal en el líquido de pulverización.

15.

De esta forma las propiedades pesticidas del producto adquieren un máximo despliegue de su actividad.

20.

La selección del tensioactivo, tipos, fórmulas y concentración es



un problema que ha de ser resuelto para cada pesticida líquido.

Los pesticidas líquidos se comportan como aceites. La mezcla de pesticidas con ciertos tipos de tensioactivos al ser añadidos al agua da una emulsión O/W que debe poseer las siguientes caracte-

5.

rísticas:

a) Dar una óptima tensión superficial y tensión interfacial para una buena dispersión, cobertura de las plantas y penetrabilidad.

b) Producir partículas de calibre coloidal.

10.

c) Dar mejor estabilidad por razón de:

i. ph adecuado

ii. cantidad mínima de agua o mejor ninguna

2. Ventajas y su base científica

Las ventajas del nuevo método se deben a las siguientes causas

15.

técnicas:

a) Con las partículas coloidales la superficie de contacto con la enfermedad, el insecto o la planta aumenta considerablemente.

b) La suspendibilidad de la emulsión resultante queda también



mejorada por lo que se obtiene una cobertura más uniforme con menores cantidades.

5. c) Siendo la mayoría de los líquidos pesticidas materias pegajosas cuando el agua de la pulverización se seca, se adhieren excelente y uniformemente a las hojas, por lo que la persistencia y la cobertura quedan mejoradas.

3. Métodos actuales

- Hasta el momento, los pesticidas líquidos auto-emulsionables han sido normalmente obtenidos como soluciones en un disolvente orgánico.
10. Por ejemplo, Fisons Pest Control Ltd. en su British patent Nº 896.942 dice en las líneas 46 y 47: "La composición insecticida se prepara normalmente como una solución en un disolvente orgánico...." y todos sus ejemplos citan el empleo de disolventes como ingrediente indispensable.
15. El empleo de disolventes tiene la desventaja de que, teniendo un punto de ebullición bajo, se evaporan antes que el agua del líquido de pulverización, por lo que quedan en el follaje y frutos, microporciones de materia activa mal distribuidas, lo cual puede ocasionar no solamente fitotoxicidad, sino con toda seguridad una cobertura desigual. Esto es muy natural, puesto que los tensioactivos se eligen para emulsionar el disolvente en el agua de la pulverización y no el pesticida.
- 20.

En nuestro método podría utilizarse disolvente en pequeña cantidad,



siendo su misión solamente secundaria (por ejemplo, reducir la viscosidad) pero no importante en cuanto no afecte al tamaño de partículas.

- La estabilidad se ha conseguido en ciertos casos, añadiendo productos especiales (mezclas de éteres alcoholes con ésteres de un ácido de azufre junto con tensioactivos en una carga o disolvente) como ocurre con la British patent de Monsanto 937.762, pero en nuestro caso se logra por la eliminación del disolvente y procurando haya la mínima humedad y alcalinidad en la materia activa. Además, la mezcla de compuestos de estas características pertenece al arte antiguo, por ejemplo, Rohm & Haas en su literatura de Tritons de 1955 (patente de Monsanto 1959) hablan de mezclas (Triton X-151 y X-171) de alquil-arilpolieteralcoholes con sulfonados orgánicos (Technical Bulletin del Agricultural and Chemicals Dept. de Noviembre 1955)

4. Nuevo método técnico

15. El procedimiento técnico es como sigue:

En un recipiente de acero inoxidable provisto de serpentín de vapor y agitador se vierte una cantidad de pesticida líquido con un contenido elevado de materia activa (producto técnico).

20. Se calienta lentamente a una temperatura determinada y poco a poco, bajo agitación si el producto es muy viscoso, se añade la cantidad necesaria de tensioactivo, continuando la agitación por espacio de 15 minutos para una incorporación uniforme.

La mezcla resultante está lista para su uso en el campo vertiendo



y agitando la debida concentración en el líquido de pulverización.

La preparación puede efectuarse sin calentamiento pero más agitación.

D. DEFINICION DEL ESTADO COLOIDAL Y SEMICOLOIDAL

5. Definiremos el término coloidal que es básico para esta invención según el "Handbook of Chemistry and Physics", 44a edición, 1962 como sigue:

10. "Fase dispersada en un grado tal que las fuerzas superficiales se convierten en un factor importante en la determinación de sus propiedades. En general las partículas de dimensiones coloidales tienen un tamaño de aproximadamente 10 angstroms a 1 micra. Las partículas coloidales se distinguen muchas veces de las moléculas ordinarias debido sobre todo al hecho de que las partículas coloidales no pueden difundirse a través de
15. membranas que en cambio permiten pasar libremente a las moléculas ordinarias e iones"-

Por semicoloidal entenderemos tamaños de partículas de más de 1 micra, pero con un tamaño medio de 5 micras; desde luego, habrá partículas mayores, pero también muchas más pequeñas.

20. Gracias al estado coloidal la superficie de cualquier líquido queda enormemente incrementada, aunque la cantidad sigue siendo la misma, No se trata fundamentalmente de utilizar molinos coloidales, poten-



tes agitadores o utillaje ultrasónico, sino de las fuerzas superficiales adecuadas en la interfase, determinadas por la elección correcta de tensioactivos, concentraciones, de lo contrario, se produce la consiguiente coalescencia y formación de partículas mayores, e incluso separación.

5. Gracias a la multiplicación de la superficie, la acción pesticida no sólo queda aumentada, sino que además hay un mejor efecto de penetración a todas las partes de la planta o superficie animal, sin desorganizar la estructura celular (por ejemplo, disolviendo protección cerosa de las hojas, las células sueltan agua más tarde por evaporación) con la óptima eficiencia dispersante-mojante que logra una buena cobertura y cierta acción sistémica (ligera penetración de los estomas), aumentando al máximo la actividad del pesticida.

10. El pesticida puede formar un depósito subcuticular debido a cierta penetración de pequeñas moléculas de pesticida, pero no grandes moléculas de tensioactivo.

15. El estado coloidal facilita la penetración por los poros dermales del insecto.

IV. ILUSTRACION DEL CONCEPTO CON PESTICIDAS LIQUIDOS

20. A. EL PRODUCTO

1. Introducción

El nuevo arte se describirá de una manera completa con un producto



que es un fungicida líquido: el Dinocap.

2. Propiedades pesticidas

El Dinocap es un notable fungicida contra las diversas enfermedades conocidas bajo el nombre de oidios. También es eficaz contra los ácaros.

Tiene la ventaja sobre los productos corrientes anti-oidio de que no solamente es preventivo sino curativo.

Es activo alrededor de 25 grs. por 100 litros (materia activa) oscilando entre 20 y 40 gramos.

3. Estructura química y datos

Dinocap es la corriente abreviación técnica de

DINITRO (CAPRYL) PHENYL CROTONATE

por elección de algunas de las letras de la fórmula química.

4. Datos físicos

El Dinocap es un líquido oscuro y viscoso con un punto de ebullición de 135-140° C a 0,05 mm. Muchos tensioactivos se disuelven fácilmente en él y también otros pesticidas líquidos y sólidos. Es más pesado que el agua: densidad 1.13 .



5. Productos comerciales y dosis

Los producen Rohm & Haas, Filadelfia; May & Baker, Dagenham (Inglaterra), Theodore St. Just, Manchester y sus fábricas filiales.

Se halla en el mercado desde hace unos 12 años y es vendido en forma de

5.

a) 25% Polvo Mojable

b) 48% L.C. (concentrado líquido)

c) 1% Espolvoreo

10. En las actuales formulaciones como polvos mojables los tensioactivos y diluyentes constituyen el 75% del producto y en concentrados más del 50%. Empleados con el líquido de pulverización a las concentraciones activas, dan emulsiones por encima del estado semicoloidal.

15. Daremos a continuación datos físico-químicos y actividad pesticida de estos preparados en comparación con formulaciones preparadas por el presente método. Los distintos productos serán codificados como sigue:

a) Producto A, concentrado emulsionable con 70% dinocap preparado por el solicitante conforme a este método.

b) Producto B, 48% concentrado emulsionable.

20.

c) Producto C, 25% polvo mojable, mismo fabricante que Producto B.



d) Producto D, 25% polvo mojable del segundo fabricante.

e) Producto E, 25% polvo mojable del tercer fabricante.

B. FORMULACION Y TAMAÑO DE PARTICULAS

1. Concentrados emulsionables

5. a) Influencia del método de formulación

A fin de ilustrar la influencia del método de formulación sobre el diámetro de los glóbulos en el caldo de pulverización, se da en tabla Nº 1 un análisis del tamaño de partículas de

10. - el único concentrado emulsionable comercial de Dinocap que existe en el mercado y que contiene disolvente y tensioactivos comparado con
- un Dinocap auto-emulsionable preparado según el presente método con tensioactivos.

15. Las dos concentraciones de materia activa ensayadas corresponden aproximadamente en su orden de magnitud a las empleadas prácticamente en el campo por 100 l. de caldo de pulverización para ataques ligeros y fuertes.

En las tablas 2, 3 y 4 se dan resultados de la influencia de la estructura química y concentración de tensioactivos sobre el tamaño de



partículas de la emulsión de Dinocap en el caldo de pulverización.

El análisis de tamaño de partículas ha sido realizado como sigue.

b) Análisis de tamaño de partículas

Introducción. La distribución del tamaño de partículas en el caso de
5. los sólidos puede ser determinada pasándolos por tamiz en húmedo, por sedimentación o centrifugación, según el diámetro y suponiendo que las partículas son esféricas de conformidad con la Ley de Stoke. (velocidad de sedimentación).

En el caso de partículas líquidas en forma de emulsión, la determina-
10. ción más rápida puede hacerse con el empleo de un microscopio y una cámara de recuento empleando la dilución más adecuada.

Este procedimiento es válido para una oscilación de partículas entre
0,5 - 20 micras ϕ . Utilizando un objetivo de 40 x y un ocular de
10 x (con micrometro) el tamaño de 0,5 mm. puede apreciarse fácilmente
15. y corresponde a $1,25 \mu$. Cada cuadro de la cámara de recuento tiene 50 x 50 micras.

Las partículas inferiores a 1 micra ϕ pueden contarse con dificultad debido al intenso movimiento Browniano, que puede refrenarse con propilenglicol por ejemplo, pero puede inducir a errores.

20. Nombre y empleo. La cámara de recuento globular (THOMA) empleada en el método es normalmente utilizada para el recuento de eritrocitos y a veces para el recuento de bacterias o esporas de hongos.



Base. La cámara -un portaobjetos especial, con un reglado doble Neubauer que divide 1 mm^2 en 400 cuadros, cada campo de 16 cuadros está separado por una doble línea. La profundidad de la cámara es de $1/10 \text{ mm}$. (espacio entre porta y cubreobjetos). El líquido con partículas dispersas es introducido entre el porta y el cubreobjetos y se cuenta el número de partículas en cada campo (16 cuadros) bajo el microscopio. El número de partículas por volumen se calcula con los datos microscópicos obtenidos.

Exactitud. La exactitud es proporcional a la dilución y al número de cuadros examinado.

Con respecto a la frecuencia del tamaño, la exactitud depende de la forma, uniformidad y número de recuentos.

No obstante, las cifras presentadas deben dar solamente el orden aproximado de magnitud y su valor radica únicamente en su empleo para comparación entre emulsiones en caldos de pulverización preparados con distintos concentrados líquidos.

Descripción. Por medio de una jeringa de 1 cc. añadir la correspondiente cantidad de concentrado emulsionable ($1/200$ parte de una dosis de 100 l.) a 500 cc. de agua dura standard (342 dureza francesa) en un cilindro graduado de 500 cc. El agua dura se utiliza para duplicar las condiciones más rigurosas posible en el campo para la estabilidad de la emulsión (tamaño de partículas) y para tener una fase externa uniforme en cada caso. Mezclar con una varilla de cristal ($\varnothing 1 \text{ cm}$.) 60 segundos a 4 rps.



Trasladar inmediatamente algunas gotas de la emulsión a la cámara de recuento (THOMA) cubrir con el cubreobjetos y contar el total de las partículas visibles distintamente en 3 campos de 16 cuadros cada uno (= 48 cuadros) utilizando un microscopio de 400 aumentos.

5. Para la frecuencia de tamaños emplear un micrometro ocular y contar el número de partículas con distinto diámetro. En las tablas se dan los recuentos como de 1, 2 y 4 micras que comprenden las siguientes oscilaciones:

	<u>M</u>	<u>oscilación de M</u>
10.	1	0,8 - 1,2
	2	1,2 - 2,8
	4	2,8 - para arriba

Cálculos de partículas visibles

Partículas totales por 100 l. de caldo de pulverización = $n \cdot 10^{11} / 12$

15. $N = \text{Cantidad de partículas} / \text{mm}^3 = n \cdot 4 \cdot 10^3 / 48$
 $n = \text{cantidad de partículas en 48 cuadros}$

Frecuencia de tamaños

- $d_1 \approx \varnothing 1 \text{ micr.} = 0.8 - 1.2 \text{ micr.}$
 $d_2 \approx \varnothing 2 \text{ micr.} = 1.2 - 2.8 \text{ micr.}$
20. $d_3 \approx \varnothing 4 \text{ micr.} = 2.8 - 5.2 \text{ micr.}$



$$\text{Total } d_1 = \frac{n \cdot d_1 \cdot 10^{11}}{12}, \text{ total } d_2 = \frac{n \cdot d_2 \cdot 10^{11}}{12}, \text{ etc.}$$

Volumen

$$v_1 = \phi 1 \text{ micr.} = 0.52 \text{ micr.}^3$$

$$v_2 = \phi 2 \text{ micr.} = 4.19 \text{ micr.}^3$$

5. $v_3 = \phi 4 \text{ micr.} = 33.44 \text{ micr.}^3$

$$1 \text{ c.c.} = 10^{12} \text{ micr.}^3$$

$$\text{Volumen} = \frac{(\text{total } d_1 \cdot v_1) + (\text{total } d_2 \cdot v_2) + (\text{total } d_3 \cdot v_3)}{10^{12}}$$

$$\% \text{ visibles} = \frac{\text{volumen total obtenido en recuento 100}}{\text{dosis por 100 litros}}$$

Superficie (suposición de superficie plana - $r^2 \pi$)

10. $S_1 = \phi 1 \text{ micr.} = 0.79 \text{ micr.}^2$

$$S_2 = \phi 2 \text{ micr.} = 3.14 \text{ "}$$

$$S_3 = \phi 4 \text{ micr.} = 12.56 \text{ "}$$

$$1 \text{ m}^2 = 10^{12} \text{ micr.}^2$$

Cálculo de partículas invisibles = partículas coloidales

15. A efectos de cálculo partimos de la suposición de que el diámetro medio de las partículas coloidales invisibles es de 0.5μ .



Esta cifra es probablemente demasiado elevada, pero válida para comparaciones aproximadas.

5.	Diámetro medio	0.5 μ
	Volumen	0.067 μ^3
	Superficie	0.2 μ^2

Volumen invisible = dosis por 100 l. - volumen visible

Superficie = c.c. de volumen invisible x 2,98 m²

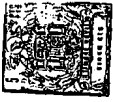
c) Resultados

10. En la tabla Nº 1, las cifras de la columna "DOSIS/100 l. - cc. producto" y la columna "VISIBLE!! - Frecuencia tamaños - cc. volumen" deberían ser las mismas cuando no hay partículas invisibles.

Esto no ocurre así porque el método de recuento bajo el microscopio no puede ser exacto. Sólo da magnitudes aproximadas.

15. En las emulsiones números 1 y 2 debe tenerse en cuenta que la superficie de metros cuadrados abarca más del 50% del volumen del disolvente, prácticamente es menos.

20. En las emulsiones 1 y 2, la emulsión en el caldo de pulverización forma, al cabo de 15 minutos, un sedimento correspondiente a 24% y 19% respectivamente de concentrado emulsionable añadido (debido ya sea a la baja concentración o a la mala actuación del emulsificante utilizado).



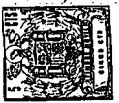
PRODUCTO				DOSIS/100 l.		PARTICULAS EMULSION						m ² SUPRATIC por 100 l. CALI		
No	DINOCAP (+)	Forma % v/v	TENSIOACTIVO Tipo	% v/v	c.c. producto	Gramos Dinocap	Total partículas	VISIBLE			Total % vol.	INVISIBLE % Total vol.		
								μ	%	Frecuencia tamaño				
							Número	ca. volumen						
1	Técnico 95% (+)	90	Nonilfenol Polietilén-élicol éter (7 grupos etilénicos)	10	21	20	20.10 ¹¹	1	60	12.10 ¹¹	0.624	75	25	23
2	"	90	"	10	42	40	42.10 ¹¹	2	23	9.7.10 ¹¹	4.064	86	14	34
3	"	80	"	20	23	20	2.5.10 ¹¹	4	22	9.2.10 ¹¹	30765	13	87	61
											36.030			
								1	30	0.75.10 ¹¹	0.039			
								2	40	1.00.10 ¹¹	0.419			
4	"	80	"	20	46	40	4.75.10 ¹¹	4	42	2.00.10 ¹¹	0.838	9.3	90.7	127
								4	21	1.00.10 ¹¹	3.344			
											2.966			
								1	37	1.75.10 ¹¹	0.091			
								2	42	2.00.10 ¹¹	0.838			
5	"	70	"	30	28	21	1.0.10 ¹¹	4	75	0.75.10 ¹¹	0.039	0.515	99.485	84
								4	25	0.25.10 ¹¹	0.105			
											0.144			
								1	50	1.0.10 ¹¹	0.052			
								2	40	0.8.10 ¹¹	0.335	1.2	98.1	164
6	"	70	"	30	56	42	2.10 ¹¹	4	10	0.2.10 ¹¹	0.669			
											1.056			

TABLA No 2 ANALISIS TAMAÑO PARTICULAS INFLUENCIA DE TENSIOACTIVO (Tipo y concentración) Densidad=1,13

6

10.

42



42 B-1

PRODUCTO			DOSIS/100 l.		PARTICULAS EMULSION				INVISIBLE									
No	Forma	DINOCAP (+)	%	v/v	Tipo	TENSIOACTIVO	%	v/v	Gramos producto	Dinocap	Total partículas	VISIBLE		Total % vol.	Total vol. %	por 100 l. CALD.		
												Frecuencia	cc. volumen					
1	Técnico 95% (+)	Nonilfenol polialilar (9,5 grupos sulfonados)	90	10	21	20	21	20	21	20	2,0.10 ¹¹	1	65	1,3.10 ¹¹	0,068	1,4	98,6	62
2	"	"	90	10	42	40	42	40	42	40	5,0.10 ¹¹	1	65	3,25.10 ¹¹	0,169	9,8	90,2	115
3	"	"	80	20	23	20	23	20	23	20	2,5.10 ¹¹	2	13	0,65.10 ¹¹	0,272	0,6	99,4	68
4	"	"	80	20	46	40	46	40	46	40	1,5.10 ¹¹	1	100	2,5.10 ¹¹	0,130	0,17	99,83	137
5	"	"	70	30	28	21	28	21	28	21	4,0.10 ¹¹	1	75	3,0.10 ¹¹	0,156	2,1	97,9	82
6	"	"	70	30	56	42	56	42	56	42	1,5.10 ¹¹	1	84	1,26.10 ¹¹	0,066	0,3	99,7	168

5.

10.

ANÁLISIS TAMAÑO PARTICULAS

INFLUENCIA DEL TENSIOACTIVO (Ti, 90 y concentración)

(+) Densidad= 1,13

TABLA No 3



A3 B4

PRODUCTO		DOSIS/100 L.	
Forma	% v/v	c.c. pro-ducto	Granos Dinocap
TENSIOACTIVO			
Tipo		% v/v	
Técnico			
Oleilcetil alcohol			
90 eter san Smol. etilenoóxido		10	21
5.			
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10.			
11			
12			
13			
14			
15.			
16			
17			
18			
19			
20			
21			
22			
23			
24			
25			
26			
27			
28			
29			
30			
31			
32			
33			
34			
35			
36			
37			
38			
39			
40			
41			
42			
43			
44			
45			
46			
47			
48			
49			
50			
51			
52			
53			
54			
55			
56			
57			
58			
59			
60			
61			
62			
63			
64			
65			
66			
67			
68			
69			
70			
71			
72			
73			
74			
75			
76			
77			
78			
79			
80			
81			
82			
83			
84			
85			
86			
87			
88			
89			
90			
91			
92			
93			
94			
95			
96			
97			
98			
99			
100			

1-13 dad-

INSTITUTO DE ESTUDIOS CIENTÍFICOS Y TECNOLÓGICOS

TABLA NO 4 ANALISIS TAMAÑO PARTICULAS



De las anteriores tablas se pueden sacar las conclusiones siguientes:

5. a) El único concentrado emulsionable comercial del mercado da en el caldo de pulverización una cantidad mínima de glóbulos de tamaño coloidal, o sea, invisibles para un microscopio de 400 aumentos: ninguno a baja concentración (20 grs. 100 litros) y 8% a 40 grs. por 100 litros.
10. b) A fin de conseguir partículas de tamaño coloidal, es necesario ajustar no sólo el tensioactivo o tensioactivos, sino también su concentración, o sea, el resultado coloidal no puede ser conseguido al azar.

2. Los actuales polvos mojables comerciales

a) Concentración de materia activa

15. Los actuales polvos mojables comerciales en el mercado de Dinocap contienen 25% de materia activa. Los distinguiremos por Producto C, D y E.

b) Formulación

Han sido formulados con tensioactivos y cargas. Estas cargas son generalmente no porosas. El pH varía. El Producto C es más o menos neutro. El Producto D es fuertemente ácido. El Producto E es alcalino.



c) Tamaño de partículas

El tamaño de partículas del polvo mojable viene principalmente determinado por el tamaño de partículas de la carga, porque el Dinocap cubre las partículas de la carga.

5. El Dinocap es adsorbido en la superficie de la carga, pero no en una capa monomolecular sino en una capa pluri-molecular al azar, debido a la fuerte adherencia o pegajosidad del Dinocap y la mala elección de tensioactivos y carga. Por esta razón no hay una acción inmediata de todo el Dinocap presente en la aplicación, sino una acción escalada dondequiera que el Dinocap entra en contacto con los micelios del oídio.
- 10.

En el polvo mojable hay partículas muy grandes y pueden llegar en

	<u>TAMAÑO MAXIMO PARTICULAS</u>	<u>TAMAÑO MAXIMO DE CONGLOMERADO</u>	
	Producto C a	110 micras	150
15.	Producto D a	60 "	ninguno
	Producto E a	40 "	200

- Además, los productos C y D forman conglomerados. En el Producto C llegan hasta 150, en el Producto E hasta 200 micras; y estos conglomerados no se disgregan en el caldo de pulverización bajo una agitación normal.
- 20.

Por esta razón, los polvos mojables presentan una superficie pesticida



muy inferior a las de las emulsiones y su eficacia es, por tanto menor.

d) Estabilidad

Debido a la neutralidad del Producto C y a la alcalinidad del Producto E, la estabilidad queda mermada en el almacén, si existe humedad. El Producto D es ácido y más estable.

5.

3. Polvos mojables según el arte en cuestión

a) Introducción

Pueden prepararse polvos mojables según el arte en cuestión adsorbiendo el concentrado emulsionable (Producto A, ya mencionado arriba) sobre una carga apropiada, por ejemplo, silicatos sintéticos, productos de la celulosa y derivados, etc.

10.

Con ello se obtiene un producto que distinguiremos por "Producto A'" con el siguiente tamaño máximo aproximado de partículas (en la emulsión):

TAMAÑO MAXIMO DE PARTICULAS

15.

Producto A' hasta

10 μ

b) Comportamiento

No obstante, para aplicaciones prácticas, al añadir al caldo de pulverización 100 gramos de los polvos mojables 25% (dosis activa media), los puntos importantes son:



- i. Cuánto Dinocap pasa al caldo de pulverización.
 - ii. Cuánto es retenido en la carga.
 - iii. Con qué facilidad se libera el Dinocap de la carga.
 - iv. En qué forma y porcentajes pasa el Dinocap al caldo de pulverización: emulsión o producto hidrolizado, o sea, cuán estable es el Dinocap.
 - v.Cuál es el tamaño medio de partículas de la emulsión.
- 5.

Estos puntos se determinan como sigue.

10. El polvo mojable se dispersa en el caldo de pulverización en la cantidad arriba indicada. Luego se agita y se filtra.

Se efectúa como antes en el filtrado un análisis de tamaño de partículas y recuento.

El residuo se seca y pesa y por éste se puede determinar la cantidad que ha pasado al agua o en forma de emulsión (recuento) o de solución.

15. A fin de determinar la cantidad retenida todavía en el substrato se efectúa una extracción ya con cloruro de metileno o con piridina.

d) Resultados

En la tabla Nº 5 se dan estos resultados junto con



i. porcentaje de sedimentación con 4 gramos por litro al cabo de 10 minutos. Se ha tomado una concentración elevada para hacer destacar la diferencia.

ii. el pH del caldo de pulverización

5.

iii. el Dinocap libre que se emulsiona fácilmente

iv. el Dinocap hidrolizado que entra en emulsión.

v. el Dinocap fijado que ha de extraerse del diluyente con disolventes orgánicos.

e) Examen de los resultados

10. Pueden sacarse las siguientes conclusiones:

i. El producto preparado según el arte que nos ocupa se extrae fácilmente y también el producto D, debido a la afortunada selección del substrato, tensioactivo y concentración que hace al producto prontamente útil contra la enfermedad. No ocurre así en los productos C y E. La facilidad de liberación es importante para la actividad en el campo: acción de choque.

15.

ii. Los productos A y D son ácidos y esto explica su estabilidad, o sea la ausencia de Dinocap hidrolizado en el caldo de pulverización.

20.



- iii. Los productos C y E tienen un pH alcalino que es la causa de la elevada proporción de compuestos solubles hidrolizados.
- iv. Los productos C y E tienen elevada sedimentación (o sea, deficiente suspendibilidad), A y C la tienen mucho mejor (4-5 veces).
- v. El mejor producto es el Producto A porque tiene la máxima cantidad de Dinocap dispersable en forma coloidal y semi-coloidal sin porciones hidrolizadas. Además, la parte adherida al substracto es fácil de extraer; por tanto, prontamente útil contra la enfermedad. La suspendibilidad es buena.

..... sigue tabla página 50



4. Espolvoreos

a) El arte antiguo

5. Los actuales espolvoreos técnicos agrícolas se preparan con una base espolvoreo que se diluye con talco, caolin, carbonato cálcico, etc. de densidad aparente y textura apropiadas (malla No. 300).

La base espolvoreo se prepara pulverizando el producto técnico sobre una adecuada carga adsorbente como silicatos sintéticos, tierra de diatomeas, caolin, "attapulгите", etc.

b) El nuevo arte: el método de transferencia

10. La base espolvoreo se prepara pulverizando un concentrado emulsionable (PRODUCTO A) como más arriba descrito (1.45%) de un producto 70% sobre azufre espolvoreo (14%) y luego diluyendo con talco (84,55%). Desde luego, el porcentaje puede variar: el concentrado emulsionable puede llegar hasta el 10%. El vehículo y el diluyente pueden ser solamente azufre o la base espolvoreo puede prepararse con cualquier tipo apropiado de vehículo y diluirse con cualquiera de los diluyentes corrientes.

15.

El método presenta las siguientes ventajas:

i. Preparación

20. Preparación fácil y rápida de base espolvoreo. La superficie lipó-



fila de las partículas de azufre retiene el líquido de Dinocap de una manera floja y no forma conglomerados. Su poder de adsorción o absorción es muy bajo.

5. Distribución uniforme de materia activa. Al añadir el diluyente (talco), el exceso de Dinocap pasa fácilmente de la superficie de las partículas de azufre a las de talco: transferencia fácil.

ii. Aplicación

10. Cobertura máxima. La presencia de tensioactivos en el concentrado emulsionable reduce la tensión superficial de las gotas de rocío sobre la hoja por la mañana o después de la lluvia, actuando como dispersante de materia activa y haciendo la superficie foliar mo- jable por algún tiempo, potencializando el efecto dispersante cada día. Las partículas de Dinocap se emulsifican en forma de partículas coloidales.

15. Adherencia. El tensioactivo presente en el Dinocap adsorbe fácilmente el agua, formando un gel que mejora la adherencia entre las partículas del polvo y la superficie foliar. Las partículas de la emulsión se adhieren fuertemente a la superficie.

20. Acción fungicida. El azufre actúa también como fungicida y como estabilizador del Dinocap debido a la naturaleza ácida de la superficie.

El azufre tiene un prolongado y lento efecto de vapor, el Dinocap uno de rápida curación y prevención. ASI PUES, HAY EFECTOS ADITIVOS.



5. Conclusiones

De los datos que anteceden pueden sacarse las siguientes conclusiones:

5. a) El único concentrado emulsionable comercial (Producto B) actualmente en el mercado da partículas en el caldo de pulverización que sobrepasan del margen coloidal en más de 90%.
- b) Con los polvos mojables y espolvoreos es mucho peor. No hay prácticamente partículas coloidales.
10. c) El nuevo método de formulación da caldos de pulverización con 100% de partículas de Dinocap dentro del margen coloidal en concentrados líquidos, coloidal y semicoloidal en polvos mojables y espolvoreos (estos últimos cuando son mojados por el rocío de la mañana o la lluvia).
- 15.

La suposición de una mayor actividad del arte que nos ocupa debida a una mayor superficie ha sido confirmada por resultados en el campo como puede verse a continuación.

C. TAMAÑO DE PARTICULAS Y ACTIVIDAD PESTICIDA

20. 1. Introducción

Los ejemplos anteriores se referían a las relaciones de los distintos métodos de formulación (disolventes, tensioactivos) sobre el tamaño de partículas.



Siguen ahora ensayos realizados en el campo que demuestran la influencia del tamaño de partículas sobre la acción pesticida.

2. Experimentos

5. Los experimentos han sido llevados a cabo con los mismos 5 productos de distintas formulaciones arriba mencionadas y que dan diversos tamaños de partículas en el caldo de pulverización. Han sido designados de nuevo con las mayúsculas A, B, C, D, E, como antes.

10. El Producto A ha sido preparado por el solicitante de conformidad con el método aquí descrito (ningún disolvente, tensioactivos para dar tamaño de partículas coloidal). El resto de productos son preparaciones comerciales.

El Producto B es un concentrado emulsionable de dinocap 48%.

Los Productos C, D, E son polvos mojables con dinocap 25%.

Sus tamaños de partículas han sido dados más arriba.

15. Las concentraciones de la materia activa en el caldo de pulverización utilizado corresponden a lo practicado en el campo para ataques normales e intensos.

3. Resultados

Los resultados se dan en la tabla Nº 6.



CULTIVO		ATAQUE OÍDIO antes del TRATAMIENTO		CONTROL OÍDIO										
CLASE	VARIEDAD	%	PARTE	PULVE- RIZA- CIONES	PRODUCTO A		PRODUCTO B		PRODUCTO C		PRODUCTO D		PRODUCTO E	
					Gramos Dinocap por 100 l.	% Control	Gramos Dinocap por 100 l.	% Control	Gramos Dinocap por 100 l.	% Control	Gramos Dinocap por 100 l.	% Control	Gramos Dinocap por 100 l.	% Control
Manzana	Rome Beauty	83	Brotos	1	26	86	31	70	25	66	31	72	31	58
Melocotón	Franco	92	Hojas	1	22,5	100	24	76	25	80	24	83	24	76
Rosa	Super-Star	71	Hojas	1	45	81	48	75	50	69	48	71	48	67
Melón	Tendral	79	Hojas	1	22,5	100	24	91	25	89	24	90	24	75
Melón	Tendral	79	Hojas	1	45	100	48	94	50	90	48	92	48	73
Vid	Macabeo	64	Hojas	3 afusca, Acuajaco 7 enero	22,5	100	24	91	25	84	24	87	24	68
Pepinos		67	Hojas	1	22,5	100	24	76	25	71	24	72	24	58
Pepinos		67	Hojas	1	30	100	31	81	31	75	31	78	31	67
Pepinos		67	Hojas	1	37,5	100	39	87	37,5	84	39	88	39	72

TABLA No 6

ACTIVIDAD PESTICIDA vs. FORMULACION Y TAMAÑO DE PARTICULAS

PRODUCTOS A, B, C, D, E

5



D. OTROS COMPUESTOS

1. Introducción

5. El nuevo método puede ser aplicado a cualquiera de los compuestos, pesticidas de naturaleza líquida, ya sean fungicidas, insecticidas, etc. Mejores resultados pesticidas se obtienen, como ocurrió con el Dinocap más arriba descrito, si son preparados de conformidad con esta solicitud de patente (tensioactivo apropiado a la concentración apropiada), de forma que las partículas de estos compuestos, al ser emulsionados en el caldo de pulverización, son de tamaño coloidal.

10. 2. Malathion

15. El 100% de partículas coloidales de Malathion en el caldo de pulverización puede obtenerse, entre otros, con un concentrado emulsionable a dosis de campo (100 gramos de materia activa por 100 litros) conteniendo 74% p/p de Malathion (técnico 95%) y 26% p/p de Ethylan MC o Tensiofix J.A y más (concentraciones más altas de tensioactivos y más bajas de Malathion.)

20. No obstante, si la concentración de tensioactivo es más baja, por ejemplo, 20% p/p sólo se obtiene una pequeña cantidad de partículas coloidales en el caldo de pulverización a la dosis de campo, y más de un 40% del producto se sedimenta debido a su tamaño microscópico.

Esto indica que sin el concepto coloidal en el ánimo, se obtienen líquidos de pulverización deficientes.



3. Chlordane

- Los concentrados emulsionables de Chlordane que dan emulsiones coloidales totales en el caldo de pulverización pueden prepararse con nonilfenolpolietilenglicol (14 grupos etilenóxido) a la concentración de 20% y más.
- 5.

E. MEZCLAS DE PESTICIDAS LIQUIDOS

Consideraciones parecidas son válidas para mezclas de pesticidas líquidos como Malathion y Dinocap por lo que respecta al tamaño de partículas y a los resultados pesticidas.

10. Con una solución de Dinocap en Malathion y los tensioactivos apropiados se puede obtener un producto que tiene una acción insecticida, acaricida y fungicida.

V. ILUSTRACION DE SOLUCIONES BINARIAS DE PESTICIDAS SOLIDOS EN PESTICIDAS LIQUIDOS

15. A. INTRODUCCION

No sólo pesticidas líquidos sino sólidos en líquidos pueden ser disueltos entre sí con las consiguientes ventajas, por ejemplo, Dimetoato en Malathion con la adición de tensioactivos apropiados para dar concentrados emulsionables.

20. Con estas combinaciones, como con la mezcla de pesticidas líquidos, se cumplen tres objetivos:



a) la ampliación del espectro pesticida por la adición de los efectos individuales,

b) un efecto sinérgico, debido a potencialización mutua.

c) reducción de peso y facilidad de manipulación y aplicación.

5. Esto ofrece un amplio campo de posibilidades con los compuestos ya conocidos que pueden ser mezclados molecularmente para la consecución de buenos resultados a concentraciones más bajas.

B. EL PRODUCTO

Mediante la combinación de Dimetoato, Malathion y tensioactivo
10. (Ethylan MC) con pesos de 35, 44 y 21 respectivamente, se obtiene un concentrado adecuado.

C. TAMAÑO DE PARTICULAS

En el caldo de pulverización, a una concentración de 20 gramos
de Dimetoato y 25 gramos de Malathion en forma de materia activa por
15. 100 litros, se obtienen partículas de tamaño 100% coloidal.

D. RESULTADOS EN EL CAMPO: EFECTO SINERGICO

Esta concentración ha tenido una actividad pesticida en experimentos
en el campo equivalente a 40 gramos de Dimetoato y 75 gramos de Mala-
thion contra el pulgón verde del melocotonero y el minador de las
20. hojas (*Cemistoma scitella*) en manzanos (90% de mortandad para ambos
insectos).



VI. ILUSTRACION DE SOLUCIONES TERNARIAS DE PESTICIDAS SOLIDOS EN PESTICIDAS LIQUIDOS

A. INTRODUCCION

Pueden obtenerse no sólo mezclas binarias de pesticidas, sino también ternarias, siendo la única limitación su intersolubilidad.

5. Aquí también se consigue la ampliación del espectro como adición de propiedades y al mismo tiempo un efecto sinérgico. Ello abre, como en las mezclas binarias, un ancho campo de posibilidades con los productos ya conocidos que pueden ser mezclados molecularmente para la consecución de buenos resultados a concentraciones más bajas y con más amplio espectro pesticida.
- 10.

B. PRODUCTOS

Un ejemplo lo constituye la solución de Dimetoato, Chlorfenson y Malathion y tensioactivo (Ethylan MC) a la concentración por peso de 19, 16, 45 y 20 respectivamente en el concentrado emulsionable.

15. C. TAMAÑO DE PARTICULAS

Esta solución añadida al caldo de pulverización a la concentración de 165 gramos por 100 litros de producto de una emulsión semi-co-loidal.

D. RESULTADOS EN EL CAMPO

20. En esta composición, el efecto sinérgico de los componentes entre



si ha quedado demostrado en manzanos contra la araña roja, el pulgón verde del melocotonero y el minador de hojas. Se ha conseguido una mortandad de 95, 100 y 95% respectivamente a menores dosis de las requeridas cuando se emplea separadamente.

5.

VII. RESUMEN

A. INTRODUCCION

En las anteriores líneas se ha tratado de esbozar e ilustrar el campo que abarcan estas nuevas ideas sobre la preparación de pesticidas. Es tan amplio que sólo ha sido posible dar en pocas líneas una visión general, que puede resumirse en la siguiente forma:

10.

B. MATERIA ACTIVA UTILIZADA COMO DISOLVENTE

La materia activa se utiliza como disolvente único o disolvente principal del tensioactivo.

C. TAMAÑO DE PARTICULAS

15. La selección de tensioactivos persigue la obtención de partículas de tamaño coloidal una vez el producto ha sido echado en el caldo de pulverización o una vez seco sobre las hojas, es sometido a la acción del rocío o de la lluvia.



D. FACILIDAD DE MANIPULACION

Con todo lo anterior se logran productos de alta concentración con un mínimo de peso inútil y con una gran estabilidad por contener un mínimo de materias extrañas.

5. E. AUMENTO DEL ESPECTRO PESTICIDA

Los anteriores efectos se pueden lograr con:

- a) un pesticida líquido
 - b) una disolución de pesticidas líquidos entre sí
 - c) una solución de pesticidas sólidos en pesticidas líquidos y tensioactivos para polvos mojables o productos para espolvoreo.
 - d) cualquiera de los anteriores incorporados a materia inerte
 - e) productos activos como el azufre con o sin materia inerte para la obtención de productos para espolvoreo.
- 10.
15. Así se pueden lograr mezclas de fungicidas entre sí, con o sin adición de insecticidas, acaricidas y/o nematocidas u otros desinfectantes del suelo, con lo que las pestes específicas de una comarca pueden ser tratadas con un mínimo de productos y de número de tratamientos, ya que cada una de ellas tiene un efecto múltiple.
20. Además, con estos nuevos métodos y conceptos de preparación se logra un aumento de la eficacia de las materias activas y sinergismo en las mezclas.



VIII. REIVINDICACIONES

Se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:

5. 1. Mejoras en el objeto de la patente principal no 317.148 por "Procedimiento para la preparación de pesticidas" caracterizadas porque la composición pesticida o el método de formulación de la misma, ya en forma de concentrado líquido, polvo mojable o espolvoreo de baja, media o muy alta concentración de fácil manejo y aplicación, la cual es autoemulsionable cuando se mezcla con agua, comprendiendo el tensioactivo o tensioactivos apropiados a la concentración correspondiente al porcentaje de la materia o materias activas, siendo esta composición pesticida o bien un líquido, una mezcla de líquidos, una solución de pesticida(s) sólido(s) en pesticidas líquidos o tensioactivos con los tensioactivos correspondientes, ya sea(n) no-iónico(s), an-iónico(s), 15. e catiónico(s) o una mezcla de los mismos.
20. 2. Mejoras, según la reivindicación 1, caracterizadas porque la composición o método no tienen disolvente, de forma que la materia o materias activas actúan como disolventes para los tensioactivos o viceversa.
25. 3. Mejoras, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizadas porque la composición o el método se presentan en forma ya sea de concentrado líquido o de polvo mojable, de tal suerte preparado con la adecuada concentración y selección de tensioactivos y concentración de pesticida o pesticidas, que mezclado con agua se obtiene una emulsión del pesticida o pesticidas, que es coloidal o semicoloidal de tamaño de conformidad con la definición dada en el cuerpo de esta patente.



4. Mejoras según las reivindicaciones 1, 2 y 3 caracterizadas porque la composición o el método se presentan preparados con los tensioactivos y pesticidas apropiados a las correspondientes concentraciones adecuadas que una vez secadas sobre las hojas, tallos y frutos de la planta por la acción del rocío matinal o la lluvia, el residuo forma emulsiones y se dispersa en partículas coloidales o semicoloidales.
5. Mejoras según las reivindicaciones que anteceden caracterizadas porque la composición o el método dan una cobertura uniforme de la planta, se adhiere a las hojas, a los tallos y a los frutos, de forma que se obtiene un resultado pesticida y, en el caso de las mezclas, un efecto sinérgico.
6. Mejoras según las reivindicaciones que anteceden, en las cuales las correspondientes mezclas de tensioactivo(s) y concentración de pesticida(s) has sido elegidas para conseguir todos los efectos favorables combinados que más arriba se mencionan.
7. Mejoras, según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizadas porque se obtiene un concentrado líquido o polvo mojable que presenta características de las reivindicaciones que anteceden y que tiene una concentración de materia o materias activas de 0,5 a 95%.
8. Mejoras, según las reivindicaciones nº 1, 2, 3, 4, 5 y 6 caracterizadas porque se obtiene un producto para espolvoreo conteniendo de 0,5 a 25% de materia o materias activas.



9. Mejoras, según las reivindicaciones 1 a 6 y 8, para la preparación de un producto para espolvoreo, caracterizadas porque se realiza la apropiada selección de tensioactivos en la correspondiente concentración, de forma que con la acción del rocío o la lluvia, el residuo se dispersa más uniformemente para dar una buena cobertura formando una emulsión de tamaño coloidal o semicoloidal mientras permanece mojado.
- 5.
10. Mejoras, según las reivindicaciones precedentes, caracterizadas porque el producto o método de formulación para la preparación de un pesticida o pesticidas para espolvoreo tiene los diluyentes normales como arcilla, caolín, tierra de diatomeas (Kieselgur), attapulgate, silicatos sintéticos, talco, etc.
- 10.
11. Mejoras, según las reivindicaciones precedentes, caracterizadas porque el producto o método de formulación para la preparación de un pesticida comprende una o varias materias activas para aplicación en espolvoreo y contiene como diluyente azufre de tamaño de partículas apropiado en concentraciones de 5 a 100% del diluyente.
- 15.
12. Mejoras, según las reivindicaciones precedentes, caracterizadas porque el producto o el método de formulación a base de Dinocap en forma de concentrado líquido, comprende o consta de Dinocap y tensioactivo(s) en la proporción de 20 a 1 hasta 1 a 20, tal como 70% de Dinocap y 30% de nonilfenolpolietilenglicol de 7-10,5 mols. de etilenóxido.
- 20.
13. Mejoras, según las reivindicaciones precedentes, caracterizadas porque el producto o el método de formulación del mismo a base de Malathion en forma de concentrado líquido, comprende o consta de Malathion y tensioactivo(s) en la proporción de 20 a 1 hasta 1 a 20, tal como 70% de Malathion y 30% de Ethylan M.C.
- 25.



14. Mejoras, según las reivindicaciones precedentes, caracterizadas porque el producto o el método de formulación a base de Chlordane en forma de concentrado líquido, comprende o consta de Chlordane y tensioactivo(s) en la proporción de 20 a 1 hasta 1 a 20, tal como 70% de Chlordane y 30% de nonilfenolpolietilenglicol de 9,5-14 mols. de etilenóxido.
- 5.
15. Mejoras, según las reivindicaciones precedentes, caracterizadas porque el producto o el método de formulación del mismo a base de Dinocap en forma de polvo mojable, comprende o consta de Dinocap autoemulsionable según la reivindicación 12 y un diluyente o diluyentes sólidos en la proporción de 1 a 10 hasta 10 a 1, tal como 30% de Dinocap autoemulsionable con 70% de serrín (polvo de madera).
- 10.
16. Mejoras, según las reivindicaciones precedentes, caracterizadas porque el producto o método de formulación del mismo a base de Malathion en forma de polvo mojable comprende o consta de Malathion autoemulsionable según la reivindicación 13 y un diluyente o diluyentes sólidos en la proporción de 1 a 10 hasta 10 a 1, tal como 30% de Malathion autoemulsionable con 70% de tierra de diatomeas.
- 15.
17. Mejoras, según las reivindicaciones precedentes, caracterizadas porque el producto o método de formulación del mismo, a base de Chlordane en forma de polvo mojable, comprende o consta de Chlordane autoemulsionable según la reivindicación 14 y un diluyente o diluyentes sólidos en la proporción de 1 a 10 hasta 10 a 1, tal como 30% de Chlordane autoemulsionable con 70% de caolín.
- 20.



18. Mejoras, según las reivindicaciones precedentes, caracterizadas porque el producto o método de formulación del mismo a base de Dinocap para espolvoreo comprende o consta de un Dinocap autoemulsionable según la reivindicación 12 y un diluyente o diluyentes sólidos en la proporción de 1 a 200 hasta 1 a 10, tal como, 2% de Dinocap autoemulsionable, 20% de azufre y 78% de talco.

19. Mejoras, según las reivindicaciones precedentes, caracterizadas porque el producto o método de formulación del mismo a base de Malathion para espolvoreo comprende o consta de una preparación autoemulsionable de Malathion según la reivindicación 13 incorporada a una carga inerte en la proporción de 1 a 100 hasta 1 a 4, tal como

Malathion C.L.	10%	(C.L. = concentrado líquido)
Caolín	40%	
Talco	50%	

20. Mejoras, según las reivindicaciones precedentes, caracterizadas porque el producto o método de formulación del mismo a base de Chlordane para espolvoreo comprende o consta de una preparación autoemulsionable de Chlordane según la reivindicación 14 incorporada en un diluyente en la proporción de 1 a 100 hasta 1 a 4, tal como

Chlordane C.L.	10%
Attapulгите	10%
Talco	80%



21. Mejoras, según las reivindicaciones precedentes, caracterizadas porque el producto o método de formulación del mismo a base de Dinocap y Malathion en forma de concentrado líquido comprende o consta de una mezcla de concentrados líquidos según las reivindicaciones 12 y 13 en cualquier proporción apropiada, tal como

Dinocap C.L.	40%
Malathion C.L.	60%

22. Mejoras, según las reivindicaciones precedentes, caracterizadas porque el producto o método de formulación del mismo a base de Dimetoato y Malathion en forma de concentrado líquido comprende o consta de un Dimetoato disuelto en Malathion C.L. según la reivindicación 13 en cualquier proporción apropiada, tal como

Dimetoato	40%
Malathion C.L.	60%

23. Mejoras, según las reivindicaciones precedentes, caracterizadas porque el producto o método de formulación del mismo a base de Malathion y Chlordane en forma de concentrado líquido comprende o consta de una mezcla de Malathion C.L. y Chlordane C.L. según las reivindicaciones 13 y 14 en cualquier proporción apropiada, tal como

Malathion C.L.	60%
Chlordane C.L.	40%



24. Mejoras, según las reivindicaciones precedentes, caracterizadas porque el producto o método de formulación del mismo a base de Dinocap y Malathion en forma de polvo mojable comprende o consta de una mezcla de Dinocap-Malathion C.L. según la reivindicación 21 incorporada en un diluyente inerte en la proporción de 1 a 9 hasta 4 a 1, tal como

Mezcla Dinocap Malathion C.L.	40%
Silicato sintético	60%

25. Mejoras, según las reivindicaciones precedentes, caracterizadas porque el producto o método de formulación del mismo a base de Dimetoato y Malathion en forma de polvo mojable, comprende o consta de una mezcla de Dimetoato-Malathion C.L. según la reivindicación 22 incorporada en una carga inerte en la proporción de 1 a 9 hasta 4 a 1, tal como

15.	Dimetoato-Malathion C.L.	70%
	Silicato sintético	30%

26. Mejoras, según las reivindicaciones precedentes, caracterizadas porque el producto o método de formulación del mismo a base de Malathion y Chlordane en forma de polvo mojable, comprende o consta de una mezcla de Malathion-Chlordane C.L. según la reivindicación 23 incorporada en una carga inerte en la proporción de 1 a 9 hasta 4 a 1, tal como

Malathion-Chlordane C.L.	40%
Caolín	20%
Tierra de diatomeas	40%



27. Mejoras, según las reivindicaciones precedentes, caracterizadas porque el producto o método de formulación del mismo a base de Dinocap y Malathion en forma de espolvoreo, comprende o consta de una mezcla de Dinocap-Malathion C.L. según la reivindicación 21 incorporada en una carga y/o diluyente inerte en la proporción de 1 a 100 hasta 1 a 4, tal como,

Dinocap-Malathion C.L.	10%
Caolin	60%
Pirofilita	30%

28. Mejoras, según las reivindicaciones precedentes, caracterizadas porque el producto o método de formulación del mismo a base de Dimetoato y Malathion en forma de espolvoreo, comprende o consta de una mezcla de Dimetoato-Malathion C.L. según la reivindicación 22 incorporada en una carga y/o diluyente inerte en la proporción de 1 a 100 hasta 1 a 4, tal como,

Dimetoato-Malathion C.L.	15%
Caolin	20%
Talco	65%



29. Mejoras, según las reivindicaciones precedentes, caracterizadas porque el producto o método de formulación del mismo a base de Malathion y Chlordane en forma de espolvoreo, comprende o consta de una mezcla de Malathion-Chlordane C.L. según la reivindicación 23 incorporada en una carga y/o diluyente inerte en la proporción de 1 a 100 hasta 1 a 4, tal como,

Malathion-Chlordane C.L.	5%
Talco	95%

30. Mejoras, según las reivindicaciones precedentes, caracterizadas porque el producto o método de formulación del mismo a base de Dimetoato, Malathion y Chlorfenson en forma de concentrado líquido, comprende o consta de una mezcla de Dimetoato-Malathion C.L. según la reivindicación 22 con Chlorfenson en la proporción de 100 a 1 hasta 3 a 1, tal como

15.	Dimetoato-Malathion C.L.	80%
	Chlorfenson	20%

31. Mejoras, según las reivindicaciones precedentes, caracterizadas porque el producto o método de formulación del mismo a base de Dimetoato, Malathion y Chlorfenson en forma de polvo mojable, comprende o consta de una mezcla de Dimetoato-Malathion-Chlorfenson C.L. según la reivindicación 30 incorporada en una carga o cargas inertes en la proporción de 1 a 10 hasta 4 a 1, tal como,



Dimetoato-Malathion-Chlorfenson C.L. 40%

Tierra de diatomeas 20%

Caolin 40%

5. 32. Mejoras, según las reivindicaciones precedentes, caracterizadas porque el producto o método de formulación del mismo a base de Dimetoato, Malathion y Chlorfenson en forma de espolvoreo, comprende e consta de una mezcla de Dimetoato-Malathion-Chlorfenson C.L. según la reivindicación 30 incorporada en una carga o cargas y/o diluyente(s) inerte(s) en la proporción de 1 a 100 hasta 1 a 3, tal como,

10. Dimetoato-Malathion-Chlorfenson C.L. 20%

Silicato sintético 20%

Talco 60%

33. Mejoras en el objeto de la patente principal nº 317.148, por "Procedimiento para la preparación de pesticidas"

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 71 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Barcelona para Madrid, a 27 de Mayo de 1966

P.a.

JAIME ISERN

Firma de JOSE RODRIGUEZ