

332.547



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

PATENTE D E INVENCION

formulaada el 21 de Octubre de 1966, con el nº 332.547

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de AMERICAN CYANAMID COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Wayne, Nueva Jersey, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UNA COMPOSICION INSECTICIDA"

La presente invención se refiere a nuevas composiciones pesticidas. Más particularmente, se refiere a composiciones pesticidas que se adaptan de modo ideal a aplicaciones de bajo volumen que comprenden el empleo de S- (1,2-dicarbeto
5 xietil)-0,0-dimetilditiofosfato (o sea, 0,0-dimetil fosforo -
ditioato de mercaptosuccinato de dietilo) industrial, como -
vehículo activo, y al menos 5% en peso de uno de los distin -
tos insecticidas orgánicos sintéticos de grado industrial soluble en S-(1,2-dicarbeto xietil)-0,0-dimetilditiofosfato.

10

Como es sabido, la técnica de los pesticidas está -



llena de referencias relacionadas con composiciones acti-
vas de tipos de formulaciones tanto líquidas como en seco,
que contienen uno o varios pesticidas. Para la represión
de una variedad de insectos se han empleado de modo efec-
5 tivo mezclas de pesticidas. Tanto si estas formulaciones
han estado en forma líquida como seca al ser aplicadas, to-
das estas formulaciones contienen un ingrediente común.
Específicamente, todas contienen una proporción sustancial
de un vehículo inerte, diluyente, disolvente, agente exten-
10 dedor o una mezcla de estos últimos. En la preparación de
formulaciones líquidas, estos vehículos inertes han com-
prendido agua, fuel oil, o disolventes aromáticos relati-
vamente baratos. Cuando se han necesitado formulaciones en
seco, se han escogido materiales tales como arcilla, pómez,
15 talco, vermiculita, mazorcas de maíz molidas, finamente -
divididos. Estos materiales actúan extendiendo o aumentan-
do el volumen de material que ha de ser aplicado. Por ello,
no han contribuido a aumentar la actividad de las formula-
ciones. También se han incluido en las formulaciones agen-
20 tes auxiliares tales como agentes emulsionantes, tensioac-
tivos o extendedores y agentes adherentes, para llevar a -
cabo una mayor represión de los insectos. Teóricamente, se
ha asociado una mayor represión o control con una distri-
bución más uniforme del ingrediente insecticida activo en
25 el diluyente o vehículo, así como una cubrición uniforme
y completa de la superficie que ha de protegerse contra el
ataque de los insectos, y con una adherencia o pegajosidad
más duradera de la composición pesticida.

Los agricultores conocedores de la técnica han -
30 reconocido también que el S-(1,2-dicarbetoxtetil)-O,O-di -



metilditiofosfato no es económicamente efectivo contra todas las especies de insectos, y no protege a la amplia variedad de cultivos económicos, que se cultivan en todo el mundo, de todas las clases de ataques de insectos. Aunque el S-(1,2-dicarbetoetil)-0,0-dimetilditiofosfato ha encontrado aceptación como insecticida, no es totalmente efectivo durante un período de tiempo suficientemente largo para proporcionar una protección práctica adecuada. Los algodones, por ejemplo, están expuestos al ataque del gorgojo del algodón, pulgones o áfidos del algodón, cicádula, moscas blancas o gorgojo lygus. Estos insectos son reprimidos por el S-(1,2-dicarbetoetil)0,0-dimetilditiofosfato. No obstante, como los algodones están expuestos también al ataque por *Heliothus armigera* y por ácaros, que son reprimidos de un modo más efectivo por insecticidas tales como el metil parathion y el 4,4-dicloro-alfa-triclorometilbenzhdrol, respectivamente, se emplean mezclas de estos últimos y S-(1,2-dicarbetoetil)-0,0-dimetilditiofosfato.

De modo similar, el S-(1,2-dicarbetoetil)-0,0-dimetilditiofosfato es muy efectivo para reprimir escarabajos zapadores, insectos dañinos de las vides, pulgones y cigarras en los maizales. No obstante, la ayuda de otros insecticidas, tales como el 2,2-bis-(p-clorofenil)-1,1,1-tricloroetano, es útil para conseguir un buen control de la lombriz de la mazorca de maíz. De modo similar, el S-(1,2-dicarbetoetil)-0,0-dimetilditiofosfato es muy eficaz contra los pulgones, cigarras, larvas de gorgojo de la alfalfa, cicáculas y gorgojos del tipo lygus, que infestan la alfalfa. Sin embargo, para conseguir una repre



sión óptima de estas plagas, incluyendo la represión satisfactoria del gorgojo o chinche babosa en este cultivo, se requiere un pesticida tal como el 2,2-bis(p-metoxifenil)-1,1,1-tricloroetano. Por tanto, se emplean, en mezcla, el S-(1,2-dicarbetoxyetil)-0,0-dimetilditiofosfato y otro pesticida. Además, en las frutas, el S-(1,2-dicarbetoxyetil)-0,0-dimetilditiofosfato es eficaz para reprimir cóccidos, cocos y pulgones. Pero sin duda, en tales frutas son más efectivos otros pesticidas, tales como el O,O-dimetil S-(4-oxobenzotriazina-3-metil)fosforoditioato y el diclorodifenildicloroetano, para reprimir el taladro de la manzana, el Plum curculio, el insecto enrollador de las hojas o tortrix y los pulgones. Por consiguiente, es deseable emplear el S-(1,2-dicarbetoxyetil)-0,0-dimetilditiofosfato en combinación con otros insecticidas como los indicados anteriormente.

Desgraciadamente, las formulaciones, tal como se preparan, no proporcionan la protección duradera contra los insectos contra los que se emplea el S-(1,2-dicarbetoxyetil)-0,0-dimetilditiofosfato. Al parecer, la falta de una deseable protección prolongada puede atribuirse al empleo de diluyentes o vehículos que invariablemente tienen un efecto perjudicial sobre la actividad residual del S-(1,2-dicarbetoxyetil)-0,0-dimetilditiofosfato. Por lo tanto, es inesperado y enteramente sorprendente comprobar que la disolución de varios insecticidas de tipo industrial (pureza o uso industrial), o sea, los hidrocarburos dora- dos, fosfatos orgánicos, carbamatos orgánicos, que más adelante se definen en la Memoria, en S-(1,2-dicarbetoxyetil)-0,0-dimetilditiofosfato de tipo industrial o técnico, pro-



porciona una mezcla global que no perjudica ni a la actividad insecticida biológica ni a la residual del S-(1,2-dicarbetoxi-
etil)-0,0-dimetilditiofosfato.

Según la presente invención, puede prepararse fácilmente una composición que comprende S-(1,2-dicarbetoxi-
etil)-0,0-dimetilditiofosfato de pureza o grado industrial o técnico, bien del tipo ordinario o del desodorizado, en una cantidad que varía entre el 25% y 95%, y siendo el resto, de desde 75% a 5%, respectivamente, al menos un pesticida distinto de grado industrial. El S-(1,2-dicarbetoxi-
etil)-0,0-dimetilditiofosfato se emplea como vehículo para otros aditivos pesticidas, que son o parcial o totalmente solubles en S-(1,2-dicarbetoxi-
etil)-0,0-dimetilditiofosfato. Para conseguir una actividad insecticida óptima, estas composiciones o formulaciones se preparan sin el empleo de codisolventes, emulsionantes, agentes tensioactivos, agentes adherentes o extendedores, diluyentes o sus equivalentes. Sin embargo, la inclusión de éstos últimos no anula por completo ni el aumento de actividad ni la mayor actividad residual de las formulaciones de la invención. De todos modos, esta adición reduce generalmente, en pequeña medida, el valor global de la intensificación que por otro lado se consigue por la práctica de la presente invención.

Otra ventaja de la invención es que las formulaciones preparadas como se ha indicado anteriormente, y aplicadas a las plantas de modo que las protejan del ataque de los insectos, tienen un efecto residual sustancialmente más duradero que el que tienen las formulaciones convencionales aplicadas a plantas similares en proporciones equivalentes de agentes tóxicos insecticidas.



Al hacer referencia a los distintos pesticidas solubles en S-(1,2-dicarbetoxietyl)-0,0-dimetilditiofosfato estudiados en la presente invención, se ponen ejemplos de pesticidas, tanto por sus nombres genéricos como por sus nombres comerciales o marcas de fábrica registradas:

	CYGON DIMETHOATO	- 0,0-dimetil S-(N-metilcarbamoilmetil)fosforoditioato.
	PARATHION	- 0,0-dietil O-p-nitrofenil fosforotioato
10	METHYL PARATHION	- 0,0-dimetil O-p-nitrofenil fosforotioato
	SUMITHION	- 0,0-dimetil-O-(3-metil-4-nitrofenil)tionofosfato
15	METHYL TRITHION	- 0,0,-dimetil S-p-clorofeniltio metil fosforoditioato
	ZECTRAN	- metil-4-dimetilamino-3,5-xilil carbamato
	DDT	- 2,2-bis(p-clorofenil)-1,1,1-tricloroetana
20	TDE	- diclorodifenil dicloroetano
	TOXAPHENE	- canfeno clorado
	STROBANE	- terpeno policlorado
	ABATE	- 0,0,0',0'-tetrametil-0,0'-tio-di-p-fenileno fosforotioato
25	METHOXYCHLOR	- 2,2-bis(p-metoxifenil)-1,1,1-tricloroetano
	KELTHANE	- 4,4'-dicloro-alfa-triclorometilbenzhdrol
30	BIDRIN	- 3-(dimetoxifosfiniloxi)-N,N-dimetil-cis-crotonamida
	DDVP	- dimetil 2,2-diclorovinil fosfato
	BIDROM	- dimetil-1,2-dibromo-2,2-dicloroetil fosfato
	KARATHANE	- 2,4-dinitro-6-(2-octil)fenil crotonato



PHOSPHAMIDON	- dimetil 2-cloro-2-dietilcarbamoil-1-metil vinil fosfato
SEVIN	- N-metil-1-naftil carbamate
THIMET	- O,O-dietil S-(etiltiometil) fosforoditioato
GUTHION	- O,O-dimetil S-(4-oxobenzotriazina-3-metil)fosforoditioato
DELNAV	- 2,3-p-dioxano S,S-bis(O,O-dietilfosforoditioato)
DIAZINON	- O,O-dietil O-(2-isopropil-4-metil-6-pirimidinil)fosforotioato
ETHION	- O,O,O',O'-tetraetil S,S'-metileno bis-fosforoditioato
PHOSDRIN	- dimetil 2-metoxicarbonil-1-metilvinil fosfato
TRITHION	- O,O-dietil S-p-clorofeniltiometil fosforoditioato
THIODAN	- 6,7,8,9,10,10-hexacloro-1,5,5a,6,9,9a-hexahidro-6,9-metano-2,4,3-benzodioxatiepín-3-oxido
TEDION	- 2,4,5,4'-tetraclorodifenil sulfona
CIODRIN	- <u>alfa</u> -metilbencil 3-(dimetoxi fosfiniloxi) <u>cis</u> -crotonato
LETHANE	- 2-(2-butoxi)etil éter
PHOSPEX	- bis(dialcoholfosfinotioil)disulfuro
DICAPTHON	- O,O-dimetil O-2-cloro-4-nitrofenil fosforotioato

Las solubilidades de los anteriores pesticidas de grado técnico o industrial en S-(1,2-dicarbetoxi)etil)-O,O-dimetilditiofosfato industrial se determinan utilizando métodos normalizados muy conocidos. Estas solubilidades se resumen en la Tabla I siguiente:

T A B L A I



<u>Pesticida</u>	<u>Solubilidad en S-Ø1,2-di-carbetoxietil)-O,0-dimetil-tiofosfato de grado técnico</u>
BIDRIN (grado técnico del 80%)	Miscible
GIODRIN (g. técnico del 86%)	miscible
DDVP (g. técnico del 100%)	miscible
DELNAV (g. técnico del 100%)	miscible
DIDROM (90%)	miscible
DIAZINON (g. técnico del 94%)	miscible
ETHION (g. técnico)	miscible
ETHYL PARATHION (98%)	miscible
KARATHANE (g. técnico)	miscible
ABATE	miscible
LETHANE 384 (concn. 80%)	miscible
NIALATE (g. técnico)	miscible
PHOSPHAMIDON (g. técnico)	miscible
PHOSTEX (g. técnico)	miscible
PHOSDEN (g. técnico)	miscible
SUMITHION (g. técnico al 98%)	miscible
THIMET (g. técnico)	miscible
TRITHION (95%)	miscible
METHYL TRITHION (91,3%)	miscible
CYGON (g. técnico)	25%
DDT (g. técnico)	20%
TDE	20%
GUTHION (g. técnico del 92%)	20%
METHOXYCHLOR (90%)	25%
METHYL PARATHION	25%
SEVIN (g. técnico)	5%
TEDION	menos del 10%



	THIODAN	menos del 10%
	ZECTRAN	15%
	DICAPTHON	33%
	KELTHANE (g. técnico del 85%)	miscible
5	STROBANE (g. técnico del 100%)	miscible
	TOXAPHENE (G. técnico del 100%)	miscible

Ventajosamente hay una economía sustancial al -
emplear grados técnicos de mezclas de agentes tóxicos en -
las que el S-(1,2-dicarbetoietil)-0,0-dimetilditiofosfato
10 es un componente principal. Esto se debe al hecho de que el
S-(1,2-dicarbetoietil)-0,0-dimetilditiofosfato de grado -
técnico puede aplicarse en una proporción de 560 gramos, o
menos, por hectárea, contrariamente a la aplicación de los
concentrados emulsionables de S-(1,2-dicarbetoietil)-0,0,-
15 dimetilditiofosfato, en los que se emplean de 875 a 1400 g.
en 11'4 litros de agua por hectárea.

Para ilustrar la invención con mayor detalle, se
presentan los ejemplos siguientes. No han de considerarse -
como limitativos de la invención, sino que son simplemente
20 ilustrativos del mejor modo de ponerla en práctica.

EJEMPLO 1

En este ejemplo se ilustra la preparación de -
formulaciones que implican la disolución de S-(1,2-dicar -
betoietil)-0,0-dimetilditiofosfato de grado técnico en -
25 ciertos hidrocarburos clorados, fosfatos orgánicos y car -
bamatos orgánicos de grado técnico o industrial. La diso -
lución total es en peso/peso, y los datos de tensiones su -
perficiales se resumen en la Tabla II siguiente:

27

T A B L A II



Preparación de mezclas insecticidas de grado técnico.

<u>% en peso de S-(1,2- dicarbeto- xietil)-0,0- dimetilditio- fosfato de - grado técnico</u>	<u>Insecticida de grado técnico(T)</u>	<u>% en peso</u>	<u>Propor- ción</u>	<u>Tensión su- perficial (en dinas/ cm a 25°C)</u>
100	-	-	-	38,9
80	DDT	20	4:1	-
33,3	TOXAPHENE (90%)	66,6	1;2	41,2
75	DIMETHOATE	25	3:1	40,3
75	METHYL PARATHION(80%)	25	3:1	39,6
75	METHYL PARATHION (95+%)	25	3:1	40,9
75	METHOXYCHLOR	25	3:1	37,5
75	METHYL TRITHION(91+%)	25	3:1	40,8
67	KELTHANE (85%)	33	2:1	41,6
50	STROBANE	50	1;1	42,1
85,7	ZECTRAN	14,3	6:1	39,5
50	SUMITHION (98%).	50	1:1	42,0
67	PARATHION	33	3:1	40,1

-----00o-----

Con fines de comparación, se preparan, como se expone en la Tabla III siguiente, concentrados emulsionables de agentes tóxicos, en proporciones equivalentes a los agentes tóxicos de las composiciones técnicas anteriormente ilustradas.



274

T A B L A III

Preparación de insecticidas de S-(1,2-dicarbetoietil) -O,O-dimetilditiofosfato en concentrados emulsionables

G. de concentrado emulsionable al 5% de S-(1,2-dicarbetoietil) - O,O-dimetilditiofosfato en la pulverización final	% de S-1,2-dicarbetoietil) O,O-dimetilditiofosfato en la pulverización final	Formulación insecticida comercial	Grs. de formulación	g. de insecticida real	Proporción	Tensión superficial - (dinas/cm a 25°C)
8,33	4,75	-	7	7	-	27,9
8,33	4,75	25% DDT EC	38,0	9,5	1:2	31,5
8,33	4,75	25% DDT EC	4,8	1,2	4:1	-
8,33	4,75	60% TOXAPHENE EC	15	9,5	1:2	31
8,33	4,75	30,5% DIMETHOATE EC	5,23	1,6	3:1	32,8
8,33	4,75	67% METHYL PARATHION EC	2,37	1,6	3:1	31
8,33	4,75	24% METHOXYCHLOR EC	6,60	1,58	3:1	-
8,33	4,75	25% METHYL TRITHION EC	6,4	1,58	3:1	-
8,33	4,75	18,5% KEITHANE	12,8	2,38	2:1	-
8,33	4,75	42% STROBANE	11,3	4,75	1:1	-
8,33	4,75	25% ZECTRAN EC	3,16	0,79	6:1	-
8,33	4,75	48% SUMITHION	9,8	4,75	1:1	-
8,33	4,75	25% PARATHION	6,4	1,58	3:1	-

T A B L A III

Preparación de insecticidas de S-(1,2-dicarbetoietil) -0,0-d:

<u>G. de concentrado emulsionable al - 57% de S-(1,2-dicarbetoietil)- - 0,0-dimetilditiofosfato comercial</u>	<u>% de S-1,2-dicarbetoietil) 0,0-dimetilditiofosfato en la pulverización - final</u>	<u>Formulación insecticida comercial</u>
8,33	4,75	-
8,33	4,75	25% DDT EC
8,33	4,75	25% DDT EC
8,33	4,75	60% TOXAPHENE EC
8,33	4,75	30,5% DIMETHOATE EC
8,33	4,75	67% METHYL PARATHION EC
8,33	4,75	24% METHOXYCHLOR EC
8,33	4,75	25% METHYL TRITHION EC
8,33	4,75	18,5% KELTHANE
8,33	4,75	42% STROBANE
8,33	4,75	25% ZECTRAN EC
8,33	4,75	48% SUMITHION
8,33	4,75	25% PARATHION

27

L A IIIoxietil) -0,0-dimetilditiofosfato en concentrados emulsionables A

<u>n in-</u> <u>comer</u>	<u>Grs. de</u> <u>formula</u> <u>ción</u>	<u>g. de in-</u> <u>secticida</u> <u>real</u>	<u>Proporción</u>	<u>Tensión su-</u> <u>perficial -</u> <u>(dinas/cm a 25°C)</u>
	7	7	1:1	27,9
	38,0	9,5	1:2	31,5
	4,8	1,2	4:1	-
EC	15	9,5	1:2	31
TE EC	5,23	1,6	3:1	32,8
ATION EC	2,37	1,6	3:1	31
OR EC	6,60	1,58	3:1	-
THION EC	6,4	1,58	3:1	-
	12,8	2,38	2:1	-
	11,3	4,75	1:1	-
	3,16	0,79	6:1	-
	9,8	4,75	1:1	-
	6,4	1,58	3:1	-

EJEMPLO 2



En este ejemplo se comparan las actividades de -
formulaciones insecticidas ilustrativas, como se muestra
en las Tablas II y III anteriores.

5 En ensayos paralelos, las formulaciones conven-
 cionales y las formulaciones perfeccionadas se aplicaron,
 por medio de una torre de deposición de niebla, a plantas
 jóvenes de habas de Lima Sieva en las proporciones de 33 -
 mg. de material tóxico real o efectivo por metro cuadrado.

10 Las plantas tratadas se llevaron a una cámara de cultivo -
 de plantas, a 24'4°C - 26'7°C, y aproximadamente 60% de hu-
 medad relativa, para su maduración. A varios intervalos de
 tiempo, las hojas primarias tratadas se sometieron a ensa-
 yos biológicos empleando escarabajos de la harina (informes

15 (Tribolium confusum) y gorgojos del algodón (Anthonomus gran-
 dis). Grupos de diez gorgojos adultos se retiraron de la cá-
 mara de cultivo y se colocaron en un frasco de boca ancha de
 118 ml. Los frascos se taparon con dos capas de gasa rectilí-
 nea. Después de haber llevado los gorgojos y las plantas -

20 tratadas a la sala de conservación a 26'7°C y aproximada-
 mente 60% de humedad relativa, se quitó la gasa rectilínea
 y se invirtió rápidamente el frasco sobre la hoja primaria
 tratada. Las hojas se sostuvieron en placas Petri apoyadas
 sobre una caja de madera. Los gorgojos se expusieron conti-

25 nuamente durante un día, tiempo al cabo del cual se hicie-
 ron recuentos de mortalidad.

 Del cultivo de la cepa se tomaron por aspiración
 grupos de 25 escarabajos de la harina informes, y se colo-
 caron en una pequeña caja. La caja está fabricada de tubos
 de vidrio pyrex de 6'3 mm. de longitud, que tienen un diá-

30



metro interior de 40'5 mm., con un extremo tapado con tamiz de acero inoxidable de malla de 420 micrones de abertura. El extremo abierto de la caja se mantiene junto a la hoja con una sujeción de papel. La hoja se sostiene en posición horizontal por medio de un soporte anular. Los escarabajos de la harina informes se exponen continuamente durante 2 a 24 días, al cabo de los cuales se hacen recuentos de mortalidad. Los datos se exponen en las Tablas IV y V siguientes:



T A B L A I V

Tanto por ciento de mortalidad de escarabajos de la larvina inmes adultos expuestos a 33 mg. de la combinación (pesticida real) por metro cuadrado

Materiales	Propor- ción	Formu- lación	Duración del residuo en días													
			0	2	3	5	6	7	9	10	12	13	17	20	23	24
S-(1,2-dicar- betoxietil) - O,O-dimetil - ditiiofosfato	: -- : --	EC T	100 100	100 100	- -	100 100	0 100	- -	- -	96	- -	- -	- -	- -	100	- -
Id.	: CYGON DI- (3:1)	EC	100	100	-	100	4	-	4	-	-	-	-	-	-	-
Id.	: Id. METHOATE	T	100	100	-	100	100	-	100	-	-	-	-	-	-	-
Id.	: PARATHION (3:1)	EC	100	-	100	-	100	-	100	-	-	92	100	96	-	100
Id.	: Id.	T	100	-	100	-	100	-	100	-	-	100	100	100	-	100
Id.	: METHYL PA- (3:1)	EC	100	100	-	4	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Id.	: Id. RATHION	T	100	100	-	100	100	-	100	-	100	-	-	-	100	-
Id.	: SUMITHION (1:1)	EC	100	-	100	-	-	96	-	-	-	56	72	12	-	0
Id.	: Id.	T	100	-	100	-	-	100	-	-	-	100	100	100	-	100
Id.	: METHYL THI- (3:1)	EC	100	-	100	-	0	-	-	-	4	-	0	-	-	-
Id.	: Id. THION	T	100	-	100	-	100	100	-	100	-	100	100	24	-	100
Id.	: ZECTHAN (6:1)	EC	100	-	100	-	100	-	100	-	-	-	8	4	-	0
Id.	: Id.	T	100	-	100	-	100	-	100	-	-	100	100	100	-	100
Id.	: DDT (4:1)	EC	100	-	100	-	12	-	-	-	0	4	4	-	-	8
Id.	: Id.	T	100	-	100	-	100	-	100	-	100	100	100	20	-	-

* EC es concentrado emulsionable

+T es técnico

14 Pab

T A B L A I V

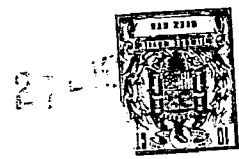
Tanto por ciento de mortalidad de escarabajos de la harina infames adul
por metro cuadrado

Materiales	Propor ción	Formu- lación				
			0	2	3	
S-(1,2-dicar- betoxietil) - 0,0-dimetil - ditiofosfato	: --	--	EC	100	100	-
Id.	: --	--	T	100	100	-
Id.	: CYGON DI- (3:1)		EC	100	100	-
Id.	: ; Id. Id.		T	100	100	-
Id.	: PARATHION (3:1)		EC	100	-	100
Id.	: Id. Id.		T	100	-	100
Id.	: METHYL PA- (3:1)		EC	100	100	-
Id.	: Id. Id.		T	100	100	-
Id.	: SUMITHION (1:1)		EC	100	-	100
Id.	: Id. Id.		T	100	-	100
Id.	: METHYL TRI (3:1)		EC	100	-	100
Id.	: THION					
Id.	: ; Id. Id.		T	100	-	100
Id.	: ZECTRAN (6:1)		EC	100	-	100
Id.	: Id. Id.		T	100	-	100
Id.	: DDT (4:1)		EC	100	-	100
Id.	: Id. Id.		T	100	-	100

* EC es concentrado emulsionable

+T es técnico

v



infrmes adultos expuestos a 33 mg. de la combinación (pesticida real)
tro cuadrado

Duración del residuo en días												
2	3	5	6	7	9	10	12	13	17	20	23	24
.00	-	100	-	100	0	-	-	-	-	-	-	-
.00	-	100	-	100	100	-	96	-	-	-	100	-
.00	-	100	-	76	4	-	4	-	-	-	-	-
.00	-	100	-	100	100	-	100	-	-	-	-	-
-	100	-	100	-	-	100	-	92	100	96	-	100
-	100	-	100	-	-	100	-	100	100	100	-	100
.00	-	4	-	4	0	-	-	-	-	-	-	-
.00	-	100	-	100	100	-	100	-	-	-	100	-
-	100	-	100	-	-	96	-	56	72	12	-	0
-	100	-	100	-	-	100	-	100	100	100	-	100
-	100	-	100	-	-	0	-	4	0	-	-	-
-	100	-	100	-	-	100	-	100	100	24	-	100
-	100	-	100	-	-	100	-	96	8	4	-	0
-	100	-	100	-	-	100	-	100	100	100	-	100
-	100	-	4	-	-	12	-	0	4	-	-	-
-	100	-	100	-	-	100	-	100	100	20	-	8

14 Bis



TABLA I V (CONTINUACION)

tanto por ciento de mortalidad de escarabajos de la harina inf rmes adultos expuestos a 33 mg. de la combinación (pesticida real) por metro cuadrado

Materiales	Propor- ción	Formu- la	Duración del residuo en días																						
			0	2	3	5	6	7	9	10	12	13	17	20	23	24									
S-(1,2-dicar- betoiletil) - O,O-dimetil - órtiofosfato	(2:1) Id.	EC T	100 100	- -	100 100	- -	- -	- -	- -	100 100	- -	- -	100 100	4 0	100 100	0 0	100 100	0 100	- -	0 100	100 100	- -	- -	0 100	100 100
Id.	(1:1) Id.	EC T	100 100	- -	100 100	- -	100 100	- -	- -	100 100	4 -	- -	100 100	0 -	100 100	0 100	100 100	0 100	- -	0 100	100 100	- -	- -	0 100	100 100
Id.	(3:1) Id.	EC T	100 100	- -	100 100	- -	- -	- -	- -	100 100	- -	- -	100 100	100 100	100 100	100 100	100 100	100 100	- -	100 100	100 100	- -	- -	0 100	100 100
Id.	(2:1) Id.	EC T	100 100	- -	100 100	- -	- -	- -	- -	100 100	- -	- -	100 100	100 100	100 100	100 100	100 100	100 100	- -	100 100	100 100	- -	- -	0 100	100 100
Id.	(2:1) Id.	EC T	100 100	- -	100 100	- -	- -	- -	- -	100 100	33 -	- -	100 100	33 -	100 100	0 100	100 100	0 100	- -	100 100	100 100	- -	- -	0 100	100 100

* EC es concentrado emulsionable

+T es grado técnico

15 Bin

TABLA I V (CONTIN

Tanto por ciento de mortalidad de escarabajos de la harina inf rmes ad
por metro cuadra

Materiales	Propor ción	Formu lación	Formu lación			
			0	2	3	
S-(1,2- <u>d</u> icar- betoxietil) - 0,0- <u>d</u> imetil - ditiofosfato	: TOXAPHEH	(2:1)	EC	100	-	1
Id.	Id	Id.	T	100	-	1
Id.	: STROBANE	(1:1)	EC	100	-	1
Id.	Id	Id.	T	100	-	1
Id.	: METHOXYCHLOR	(3:1)	EC	100	-	1
Id.	Id	Id.	T	100	-	1
Id.	: KELTHANE	(2:1)	EC	100	-	1
Id.	Id	Id.	T	100	-	1
Id.	: DICAPTHON	(2:1)	EC	100	-	1
Id.	Id	Id.	T	100	-	1

* EC es concentrado emulsionable

+T es grado técnico

I V (CONTINUACION)



infrmes adultos expuestos a 33 mg. de la combinación (pesticida real)
etro cuadrado

Duración del residuo en días												
2	3	5	6	7	9	10	12	13	17	20	23	24
-	100	-	100	-	-	100	-	4	0	0	-	0
-	100	-	100	-	-	100	-	100	100	100	-	100
-	100	-	100	-	-	4	-	0	0	-	-	-
-	100	-	100	-	-	100	-	100	100	96	-	100
-	100	-	100	-	-	100	-	100	100	100	-	72
-	100	-	100	-	-	100	-	100	100	100	-	100
-	100	-	100	-	-	100	-	100	100	100	-	0
-	100	-	100	-	-	100	-	100	100	100	-	100
-	100	-	-	100	-	33	-	35	0	-	-	-
-	100	-	-	100	-	-	-	100	100	100	100	100

15 Bis



Tanto por ciento de mortalidad de gorgojos adultos del algodón expuestos a 33 mg. de la combinación (pesticida real) por metro cuadrado

Composición	Relación	Formulación	5	7	8	9
S-(1,2-dicarbetoxyetil)- O,O-dimetil-ditiofosfato :		EC	0	0		
Id.		T	100	80		
Id.	DICAPTHON	(2:1)	85	20		
Id.	Id.	Id.	100	100		
DICAPTHON		EC	35	0		
S-(1,2-dicarbetoxyetil)- O,O-dimetilditiofosfato :	PARATHION	(3:1)			60	30
Id.	Id.	Id.			100	90
Id.	SUMITHION	(1:1)			0	60
Id.	Id.	Id.			100	100
Id.	DDT	(4:1)			0	0
Id.	Id.	Id.			40	80
Id.	STROBANE	(1:1)			0	10
Id.	Id.	Id.			80	100

* EC es concentrado emulsionable

+T es técnico.

Los datos que se dan en las Tablas IV y V muestran que las formulaciones de concentrados emulsionables convencionales ensayadas perdieron su efectividad insecticida desde aproximadamente 4 a 20 días después de su aplicación. Los datos muestran también que las formulaciones de la presente invención son efectivos en un 100% 24 días después de su apli

cación.



EJEMPLO 3

En ensayos paralelos, se aplicaron S-(1,2-dicarbetoxi-
5 etil)-O,O-dimetilditiofosfato de grado técnico, una
mezcla de concentrado emulsionable, y las mezclas de pesti-
cida de grado técnico con S-(1,2-dicarbetoxi-
10 etil)-O,O-dimetilditiofosfato de grado técnico que más adelante se iden-
tifican, a plantas jóvenes de habas de Lima Sieva en la
proporción de 33 mg. de agente tóxico real por metro cuadra-
do, en una torre de deposición de niebla. Las plantas trata-
das se llevan a una sala de cultivo de plantas mantenida a
entre aproximadamente 24'4 °C - 26'7 °C, y aproximadamente
15 60% de humedad relativa, para su maduración. A varios in-
tervalos de tiempo, se quitan hojas de las plantas trata-
das y se colocan en placas Petri forradas con papel de fil-
tro húmedo. En las placas Petri se colocan diez larvas de
20 polilla (Prodenia eridania) en tercera fase de desarrollo.
Después se devuelven las placas a la sala de cultivo de
plantas, se hacen permanecer allí durante dos días, y des-
pués se sacan y se examinan. Se hacen recuentos de mortali-
dad para cada día, y se calcula el tanto por ciento de mor-
talidad, que se da en la Tabla VI siguiente:

T A B L A VI



Tanto por ciento de mortalidad de polillas del sur

<u>Composición</u>	<u>Relación</u>	<u>Tanto por ciento de mortalidad</u>		
		<u>Duración del residuo en días</u>		
		<u>0</u>	<u>8</u>	<u>15</u>
S-(1,2-dicarbetoxi- etil)-O,O-dimetildi- tiofosfato de grado técnico	-	100	98	40
S-(1,2-dicarbetoxi- etil)-O,O-dimetildi- tiofosfato (concen- trado emulsionable) +METHYL PARATHION - (conc. emulsionable)	3:1	100	45	13
S-(1,2-dicarbetoxi - etil)-O,O-dimetildi- tiofosfato de grado - técnico + METHYL PA - RATHION de grado téc- nico	3:1	100	100	95

Considerando los datos anteriores, es evidente que la mezcla de grado técnico o industrial de los pesticidas - tiene una efectividad residual inesperadamente aumentada y prolongada.

De modo ventajoso, la presente invención facilita la eliminación de un vehículo inerte. Más bien, proporciona un medio de aplicar pesticidas de grado técnico que no se - prestan por sí mismos a aplicaciones de pequeño volumen. De los agentes tóxicos identificados anteriormente en la Memoria, más de la tercera parte son sólidos a temperatura ambiente. Como tales, normalmente requieren un disolvente u otro vehí-



culo para distribuirlos. Los demás son líquidos viscosos que presentan problemas de manejo y distribución. Otros, en fin, son demasiado tóxicos en forma técnica para permitir su aplicación sin peligro como tales.

5 La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, con fecha 23 de Octubre de 1965, bajo el N° 504.135 y 21 de Septiembre de 1966, con el N° 580.857, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

- N O T A -

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

15

1.- Un procedimiento para producir una composición insecticida perfeccionada, caracterizado por mezclar entre aproximadamente 25% y aproximadamente 95% en peso de S-(1,2-dicarbetoietil)-0,0-dimetilditiofosfato de grado técnico con desde aproximadamente 5% hasta aproximadamente 75% de un insecticida orgánico sintético, de grado técnico, soluble en S-(1,2-dicarbetoietil)-0,0-dimetilditiofosfato.

20

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por utilizar un insecticida soluble en S-(1,2-dicarbetoietil)-0,0-dimetilditiofosfato, que consta de 0,0-

25



dimetil S-(N-metilcarbamoilmetil)fosforoditioato, O,O-di-
etil O-p-nitrofenil fosforodioato, O,O-dimetil O-p-nitro-
fenil fosforotioato, O,O-dimetil-O-(3-metil-4-nitrofenil)
tionofosfato, O,O-dimetil O-2-cloro-4-nitrofenil fosforo-
5 tioato, O,O-dimetil S-p-clorofeniltiometil fosforoditioato,
metil-4-dimetilamino-3,5-xilil carbamato, 2,2-bis(p-cloro-
fenil)-1,1,1-tricloroetano, canfeno clorado, terpeno poli-
clorado, 2,2-bis(p-metoxifenil)-1,1,1-tricloroetano, 4,4'-
dicloro-alfa-triclorometilbenzhdrol, 3-(dimetoxifosfini -
10 loxi)-N,N-dimetil-cis-crotonamida, dimetil 2,2-diclorovi -
nil fosfato, dimetil-1,2-dibromo-2,2-dicloroetil fosfato,
2,4,-dinitro-6-(2-octil)fenil crotonato, dimetil 2-cloro-
2-dietilcarbamoil-1-metil vinyl fosfato, N-metil-1-naftil
carbamato, O,O,-dietil S-(etiltiometil)fosforoditioato, O,O-
15 dimetil S-(4-oxobenzotriazina-3-metil) fosforoditioato, 2,3-
p-dioxano S,S-bis(O,O-dietilfosforoditioato, O,O-dietil
O-(2-isopropil-4-metil-6-pirimidinil) fosforotioato, O,O,O',
O'-tetraetil S,S'-metileno bis-fosforoditioato, O,O,O',O'-
tetrametil O,O'-tiodi-p-fenileno fosforotioato, dimetil 2-
20 metoxicarbonil-1-metilvinil fosfato, O,O-dietil S-p-cloro-
fenil tiometil fosforoditioato, 6,7,8,9,10,10-hexacloro-
1,5,5a,6,9,9a-hexahidro-6,9-metano-2,4,3-benzodioxatiepín
3-óxido, 2,4,5,4'-tetraclorodifenil sulfona, alfa -metilben-
cil 3-(dimetoxifosfiniloxi)-cis-crotonato, 2-(2-butoxiatoxi)
25 etil éster, o disulfuro de bis(dialcoholfosfinotioil).

3.- Un procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado por emplear un insecticida orgánico sinté-
tico, de grado técnico, soluble en S-(1,2-dicarbetoxietyl)-
O,O-dimetilditiofosfato, que consta de O,O-dimetil S-(N-me-
30 tilcarbamoilmetil) fosforoditioato.



27 00

4.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por utilizar un insecticida orgánico sintético, de grado técnico, soluble en S-(1,2-dicarbetoxyetil)-O,O-dimetilditiofosfato, que consta de O,O-dimetil-O-(3-metil-4-nitrofenil)tionofosfato.

5.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por utilizar un insecticida orgánico sintético, de grado técnico, soluble en S-(1,2-dicarbetoxyetil)-O,O-dimetilditiofosfato, que consta de canfeno clorado.

6.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplear un insecticida orgánico sintético, de grado técnico, soluble en S-(1,2-dicarbetoxyetil)-O,O-dimetilditiofosfato, que consta de O,O-diethyl O-p-nitrofenil fosforotioato.

7.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplear un insecticida orgánico sintético, de grado técnico, soluble en S-(1,2-dicarbetoxyetil)-O,O-dimetilditiofosfato, que consta de 2,2-bis(p-clorofenil)-1,1,1-tricloroetano.

8.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplear un insecticida orgánico sintético, de grado técnico, soluble en S-(1,2-dicarbetoxyetil)-O,O-dimetilditiofosfato, que consta de O,O-dimetil O-pnitrofenil fosforotioato.

9.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplear un insecticida orgánico sintético, de grado técnico, soluble en S-(1,2-dicarbetoxyetil)-O,O-dimetilditiofosfato, que consta de O,O-dimetil-O-2-cloro-4-nitrofenil fosforotioato.

10.- Un procedimiento según la reivindicación 1,

15 JUL



caracterizado por emplear un insecticida orgánico sinté -
tico, de grado técnico, soluble en S-(1,2-dicarbetoxietyl)-
O,O-dimetilditiofosfato, que consta de O,O-dietyl S-(etyl-
tiometil)fosforotioato.

5 11.- Un procedimiento para producir una composi-
ción insecticida.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante
cede y para los fines que se han especificado.

10 La presente Memoria consta de veintitres hojas,
escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 15 JUL 1967