

351023

PATENTE DE INVENCION

U.S.Ser.No.619.148
=====



28 FEB 1968

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de composiciones
insecticidas granuladas".

Solicitante: CHEVRON RESEARCH COMPANY, entidad norteamericana, -
residente en 200 Bush Street, San Francisco, Cali-
fornia 94120, EE. UU. de A.

Esta invención va dirigida a un -
proceso de preparación de formulaciones estables gra-
nulado insecticidas que contienen como ingrediente
activo m-alquilfenil-N-metilcarbamato.

5.

En la técnica anterior ya se ha -

28 FEB 1958



propuesto formular insecticidas de m-alquilfenil-N-metilcarbamato como polvos humectantes empleando - vehiculos tales como talco, piedra caliza y bentonita.

5. No obstante, hasta el momento no se ha hecho referencia alguna a las formulaciones - granuladas especificas de esos carbamatos insecticidas. El talco no es suficientemente absorbente pa-
ra preparar gránulos adecuados. Materiales básicos
10. tales como vehiculos de piedra caliza, bentonita y atapulguita no proporcionan gránulos que sean sufi-
cientemente estables para soportar largos períodos de almacenamiento. La estabilidad de almacenamiento es esencial ya que si el nivel de toxicidad de la -
15. formulación cae por debajo del nivel garantizado, el tóxico deberá ser sustituido o, si es posible, fortalecido.

- Se ha encontrado ahora que los insecticidas de m-alquilfenil-N-metilcarbamato pueden
20. formularse en composiciones granuladas estables usan-
do arcillas ácidas especificas y sílices y estabili-
zadores especificos. Estas nuevas composiciones gra-
nuladas se constituyen por un 5 a un 30% en peso de
insecticida m-alquilfenil-N-metilcarbamato, una síli-
25. ce mineral amorfa o arcilla absorbente que tenga un
pH inferior a 7, medido en un lodo acuoso al 10% en
peso y que contiene menos de 8% en peso de agua y al
rededor de 0,5 a 5% en peso de ácido carboxílico ali
fático que tenga un pK_a de por lo menos 4, etilaceto-
30. acetato, éster parcial de polioxialquileno de ácido



fosfórico o un poliol alifático que tenga entre 2 y alrededor de 5 grupos hidroxilo.

- Los insecticidas de m-alquilfenil-N-metilcarbamato que se usan en las formulaciones de
5. esta invención son bien conocidos. Son sólidos de bajo punto de fusión con buena solubilidad en disolventes orgánicos a temperatura ambiente. Sus grupos alquilo contendrán de 1 a 6, usualmente de 3 a 6, átomos de carbono. Preferentemente, estos grupos alquilo están ramificados, es decir, un grupo alquilo secundario o terciario. Ejemplos de carbamatos típicos de esta clase son: m-propil-fenil-N-metilcarbamato, m-isopropilfenil-N-metilcarbamato, m-sec.butilfenil-N-metilcarbamato, m-tert.butilfenil-N-metilcarbamato,
10. m-sec.amilfenil-N-metilcarbamato, m-sec.hexilfenil-N-metilcarbamato 2-cloro-5-sec.amilfenil-N-metilcarbamato 2,6-dicloro-5-sec.butilfenil-N-metilcarbamato, 2-isopropoxi-fenil-N-metilcarbamato, 2-isopropilfenil-N-metilcarbamato-4-dimetilamino-3,5-xilenil-N-metilcarbamato, 4-metiltio-3,5-xilenil-N-metilcarbamato.
15. 20.

- Las arcillas y las sílices que se usan en las formulaciones de esta invención tienen unos valores pH (medidos en un lodo acuoso de arcilla al 10% en peso) dentro de los límites de 4,5 y 7,0 -
25. aproximadamente. Naturalmente las arcillas a emplear deberán tener un pH dentro de este límite o pueden usarse arcillas tratadas con ácidos con valores pH dentro de ese margen. Las arcillas y las sílices de
30. berán tener también un contenido en agua relativamen



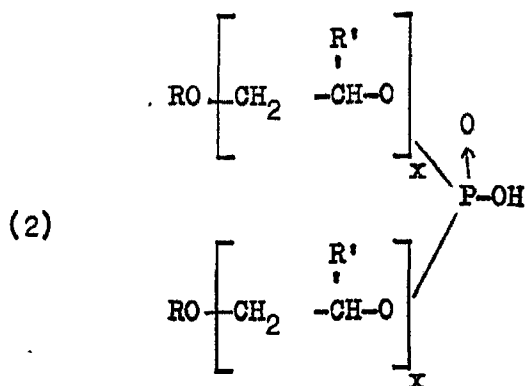
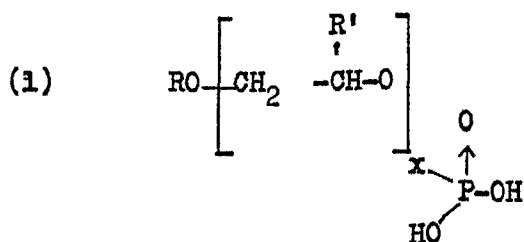
- te bajo, es decir, entre 1 y 8% en peso de agua, preferentemente alrededor de 1 a 4% en peso de agua, medido a 37,8°C. La arcilla o la sílice deberán ser capaces de absorber alrededor de un 10 a un 100% de su propio peso en el insecticida de carbamato. Ejemplos de arcillas naturales que pueden usarse en esta invención, son montmorillonitas y caolinitas ácidas. Otras arcillas y sílices que pueden usarse están catalogadas en la técnica arte y no requieren ulterior ejemplificación.
- 5.
- 10.

- Los ácidos carboxílicos usados en esta invención son ácidos carboxílicos alifáticos, preferentemente monocarboxílicos, que pueden ser saturados y olefinicamente insaturados. Los pK_a de estos ácidos son por lo menos alrededor de 4 y más corrientemente entre 4 y 6 aproximadamente. Contienen de 2 a 18 átomos aproximadamente de carbono. Ejemplos de dichos ácidos carboxílicos son ácidos acético, propiónico, valérico, cítrico, caprílico, undecanóico, láurico, mirístico, esteárico, oléico y linoléico. Los ácidos acético y cítrico son los preferidos.
- 15.
- 20.

- Los grupos alquileo de los ésteres parciales de polioxilalquileo de ácido fosfórico que pueden emplearse en esta invención contienen de 2 a 3 átomos de carbono, es decir, etileno y propileno. El número de grupos alquileo en cada mitad de polioxilalquileo será usualmente entre 2 y 70, preferentemente 4 a 24. Estos ésteres parciales son usualmente mezclas de fosfatos de monopolioxilalquileo y fosfatos de dipolioxilalquileo. En su estructura,
- 25.
- 30.



pueden ser representados por las fórmulas generales siguientes:



5. en las que R' es hidrógeno o un grupo metilo, x es un entero entre 2 y 70 aproximadamente, preferentemente entre 4 y 24 y R es un grupo hidrocarbilo alifático o aromático que tiene entre 7 y 40 átomos de carbono. Los grupos típicos R son: dodecilo, tridecilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo, octilfenilo, nonilfenilo, dodecilfenilo, dinonilfenilo, hexadecilfenilo, ditetradecilfenilo, dihexadecilfenilo, oleilo y linoleilo.

Estas mezclas de fosfatos de ácido polioxialquilenico son los productos de reacción de pentóxidos de fósforo o oxiclорuro de fósforo con



alcoholes-éteres de polioxialquileno de alcoholes -
grasos o alquilfenoles. Ya que estas mezclas son -
productos de reacción, las proporciones relativas de
mono- y diéster fluctuarán dependiendo de las condi-
ciones de reacción. Usualmente el producto de reac-
ción contendrá alrededor de 65 a 80% en peso de mono-
éster y alrededor de 20 a 35% en peso de diéster. Si
se obtiene el equilibrio, el producto de reacción con-
tendrá normalmente 69 a 71% en peso de monoéster y -
24 a 26% en peso de diéster.

Los alcoholes pentahídricos di-to
que pueden usarse en esta invención, convencionalmen-
te tienen de 2 a 100 átomos de carbono, aproximadamen-
te, preferentemente alrededor de 2 a 10 átomos de -
carbono. Esos polioles incluyen alquilen glicoles,
polialquilen glicoles, α, ω -dioles, glicerol, alqui-
lentríoles y polialquilentríoles. Ejemplos específi-
cos de los polioles típicos son el etílen glicol, el
propílen glicol, butílen glicol, dietílen glicol, te-
traetilén glicol, 1,5-pentanodiol, 2-etil-1,3-hexano-
diol, glicerol hexilenglicol, 1,2,6-hexanotriol y -
tiodiglicol. Son preferibles los glicoles.

Las composiciones granuladas de -
esta invención se pueden preparar moliendo o mezclan-
do la arcilla o sílice al tamaño deseado de partícu-
la, contactando o mezclando la arcilla o sílice par-
ticular con el ácido, éster de fosfato, glicol o eti-
lacetoacetato y entonces rociando una solución del in-
secticida de carbamato en un disolvente adecuado ali-
fático o aromático, tal como hexanos mezclados, ben-



5. cenos, toluenos, xileno o naftalenos sustituidos. La concentración del carbamato en solución no es crítica y está usualmente dentro de los límites de 50 a 90% en peso, aproximadamente. El tamaño de partícula de los gránulos de esta invención está normalmente dentro de los límites de alrededor de 10 a 60 de criba.

10. Además del carbamato y ácidos, pueden incorporarse a los gránulos, si así se desea, glicol de éster de fosfato o etilacetoacetato u otros insecticidas compatibles, fungicidas, reguladoras del crecimiento de plantas, herbicidas, nematocidas, atra-yentes y esterilizantes del sexo.

15. Los ejemplos que siguen ilustran las composiciones granuladas de esta invención y su estabilidad mejorada. Estos ejemplos bajo ningún - respecto, se intenta que limiten la invención que - aquí se describe.

EJEMPLO 1

20. 148,5 g de una arcilla montmorillonita (conocida comercialmente como Pike's Pike - J-6) que tiene un pH de 5,0 en una solución acuosa - al 10% y que contiene 2,7% en peso de agua fueron -
25. triturados a partículas de 20/40 de criba. 2,9 g. - de ácido acético glacial fueron aplicadas a las partículas de arcilla y entonces 28,6 g de un m-amilfenil-N-metilcarbamato en 23 ml. de xileno y se rociar -
30. ron en la arcilla tratada con ácido. Una muestra de esta arcilla fué extraída en acetona y la cantidad - de m-amilfenil-N-metilcarbamato en el extracto se de



terminó por análisis cromatográfico gas líquido. Otras muestras de los gránulos fueron colocadas en recipientes y se almacenaron a temperatura ambiente o a 37,8°C. Las muestras almacenadas fueron analizadas como se ha dicho a varios intervalos de tiempo. El resultado de estos análisis se anotan más abajo usando el análisis a 0 días como una base de 100.

% en peso de m-amilfenil-N-metilcarbamato que permanece a temperatura ambiente/37,8°C.

15 días	71 días	159 días
-/92	90/89	88/86

Otras formulaciones granuladas de m-amilfenil-N-metilcarbamato en arcilla montmorillonita (Pike's Peak) con varios estabilizadores fueron preparadas y analizadas como en el ejemplo 1. Los detalles de éstos se informan en la tabla 1.

Ex.No.	Estabilizador	% en peso de formulación.	% en peso de m-amilfenil-N-metilcarbamato que permanece a temperatura ambiente/37,8°C.		
			15 días	71 días	159 días
2	Etilacetoacetato	1,2	-/100	96/99	93/96
3	Ester polioxeñilénico de ácido fosfórico *	1,2	-/100	100/95	100/79
4	etilen glicol	2,0	-/100	100/100	100/99

* alrededor del 70% de monoéster, 25% de diéster, R en las fórmulas (1) y (2) arriba indicadas significa tridecilo.

n. es 15.



EJEMPLO 5

- 79,0 g de una sílice mineral amorfa de alta porosidad que tiene un pH de alrededor de 6,8, medido en un lodo acuoso al 10% y que contiene
5. 3,2 % en peso de agua fué triturado a partículas de 15/30 criba. 2,0 g de etilenglicol se aplicaron a las partículas de arcilla y entonces 15,2 g de m-amilfenil-N-metilcarbamato en 5 ml. de nafta aromática pesada, se rociaron a la arcilla tratada con glicol.
10. Se tomaron muestras, se almacenó a 37,8°C, y se analizó por el procedimiento descrito en el Ejemplo 1. Después de 2 meses de almacenados, permaneció en los gránulos el 100% del m-amilfenil-N-metilcarbamato.

EJEMPLO 6

15. Se repitió el ensayo del Ejemplo 5, excepto que se usó una sílice mineral amorfa con un pH de alrededor de 7, medido en un lodo acuoso al 10%. Después de 2 meses de almacenaje permaneció en los gránulos el 100% del m-amilfenil-N-metilcarbamato.
20. to.

- Como será evidente a los expertos en el arte, pueden hacerse o seguirse varias modificaciones de esta invención, a la luz de la presentación y discusión precedentes, sin separarse del espíritu o alcance de la presentación o del alcance de las reivindicaciones que siguen.
25. las reivindicaciones que siguen.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposi
30. en la práctica, debe hacerse constar que las disposi

23 FEB



- ciones anteriormente indicadas son susceptibles de -
modificaciones de detalle en cuanto no alteren su -
principio fundamental. También se hace constar que
el invento corresponde a una solicitud de patente -
5. presentada en Norteamérica con fecha 28 de febrero
de 1.967, bajo el número Ser. No. 619.148, acogiéndose
se por tanto a los beneficios que conceden los Con-
venios Internacionales en vigor, siendo lo que cons-
tituye la esencia del referido invento y por lo que
10. se solicita Patente de Invención por 20 años en Es-
paña sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE COM-
POSICIONES INSECTICIDAS GRANULADAS"; caracterizándose
por lo siguiente:
15. 1ª.- Procedimiento para la obten-
ción de composiciones insecticidas granuladas, a un
tamaño de criba comprendido entre 10 y 60 aproxima-
mente, caracterizado porque se mezcla de un 5 a un -
30% en peso, aproximadamente, de un m-alquilfenil-N-
metilcarbamato insecticida, una arcilla absorbente o
20. una sílice mineral amorfa que tengan un pH inferior
a 7, preferentemente comprendido entre 4,5 y 7,0 apro-
ximadamente, y un contenido en agua inferior a un 8%
en peso, preferentemente entre un 1 y un 4% en peso
aproximadamente, de un 0,5 a un 5% en peso, aproxima-
25. damente, de un ácido carboxílico alifático que tenga
un pK de por lo menos 4, etilacetoacetato, un éster
parcial polioxialquilénico de ácido fosfórico en el
que los grupos alquileo contienen entre 2 y 3 átomos
de carbono, y en el que el número de grupos alquile-
30. no en cada mitad de polioxialquileo se halla compren

351023



dido entre 2 y 70 aproximadamente, o un poliol alifático que tenga de 2 a 5 grupos hidróxilo aproximadamente.

5. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque como m-alquilfenil-N-metilcarbamato insecticida se emplea m-alquilfenil-N-metilcarbamato insecticida en el que el grupo alquilo contiene de 3 a 6 átomos de carbono, preferentemente m-amilfenil-N-metilcarbamato.
10. 3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque como arcilla se añade montmorillonita.
15. 4ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque como ácido carboxílico alifático se añade ácido acético glacial.
20. 5ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque como éster parcial polioxialquilénico de ácido fosfórico se añade un éster parcial polioxietilénico de ácido fosfórico, en el que el número medio de grupos etilénicos - en cada mitad de etileno en 15.
25. 6ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque como poliol alifático se añade un glicol de 2 a 10 átomos de carbono, preferentemente etilenglicol.
- 7ª.- Procedimiento para la obtención de composiciones insecticidas granuladas; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.



28 FEB 1968

Esta Memoria consta de doce ho-
jas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

28 FEB. 1968

CHEVRON RESEARCH COMPANY,

A. GOMEZ ACEBO Y MODEY

en p. Eduardo F. Hernández Ruiz