

P.- 40387

PHN 2983 C

A01N 9/00, C07C15/02

362760

CLASE INTERNACIONAL P.C.

C-01 / Hol

SUBCLASE C / N

Memoria descriptiva

21



21 ENE 1969

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de N. V. PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN

entidad / ~~de nacionalidad~~ holandesa

con domicilio en Emmasingel 29, Eindhoven, Holanda

por: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UN COMPUESTO PESTICIDA"

(Clase Internacional A01n)



Es conocido el hecho de que los hidrocarburos aromáticos que comprenden uno o más grupos alquilo y que tienen un total de 9-13 átomos de carbono por molécula, son solventes adecuados para los ácidos halogenados aril oxi-monocarboxílicos o derivados de los mismos, en especial porque estos hidrocarburos ejercen una acción de refuerzo en la actividad herbicida de dichos ácidos halogenados aril-monocarboxílicos y sus derivados. Serán particularmente adecuados los alquil-bencenos que tienen 9-13 átomos de carbono (Patente norteamericana No. 2782111).

Es conocido además el hecho de que los aceites hidrocarbonados neutros, pueden ser mezclados con desinfectantes del tipo del amonio cuaternario para formar composiciones cuya actividad germicida excede de los compuestos de amonio cuaternarios solos.

En esta relación como "aceites hidrocarbonados neutros" deben considerarse a los aceites hidrocarbonados que son inmiscibles o substancialmente inmiscibles con agua y cuya reacción no es ni ácida ni alcalina, y cuya molécula no tiene carga eléctrica libre. En esta relación, son aceites hidrocarbonados neutros adecuados (patente norteamericana No. 2.694.663) los hidrocarburos alifáticos, alifáticos no-saturados, ciclo-alifáticos, aromáticos o mixtos alifáticos-aromáticos o mezclas de los mismos que contengan 6-24 átomos de carbono. La composición de acuerdo con la presente invención, que tiene la mejor actividad fungicida según el experimento práctico realizado, contenía 94,4% en peso de cloruro de dodecil bencil trimetil amonio y 5,6% en peso de dodecil benceno.

Es además conocido (patente canadiense No.



21

710.773) que se estabiliza la viscosidad de ciertas composiciones insecticidas y herbicidas, mediante la adición de al menos 5% en volumen y preferiblemente 20.50% en volumen de un compuesto aromático que tiene las siguientes propiedades:

5

a) un punto de anilina mixto por encima de -1°C , pero no mayor que aproximadamente 35°C ;

b) un contenido aromático comprendido entre aproximadamente 60% y aproximadamente 100%.

10

c) un peso específico a $15,5/15,5^{\circ}\text{C}$ mayor que 0,880 pero no mayor que aproximadamente 1,5;

d) una velocidad de evaporación que no exceda de 25% en 6 horas a 25°C y una humedad relativa del 48%;

e) un punto de destello mayor que aproximadamente 52°C .

15

Estos valores son decisivos para el efecto deseado de estos compuestos aromáticos.

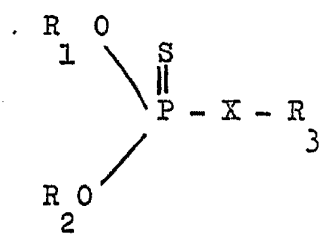
20

Si, por ejemplo, el punto de anilina del contenido aromático de un líquido no satisface las condiciones mencionadas, será inadecuado para el objeto mencionado, dado que el líquido no podrá ser suficientemente mezclado con el insecticida para poder asegurar la estabilidad de la viscosidad a una baja concentración. Si el compuesto aromático tiene diferentes valores del peso específico y de la velocidad de evaporación, en relación a los mencionados, se originarían dificultades en la formación de un depósito de insecticida.

25

30

Los insecticidas adecuados, de acuerdo con la presente invención, pertenecen al grupo de los insecticidas de fosfatos, por ejemplo compuestos de fórmula general:



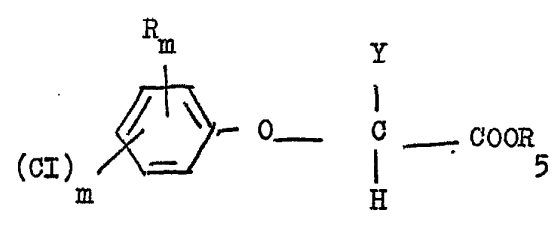
5

en la que R₁ representa un grupo alquilo de bajo peso molecular, R₂ un grupo alquilo, un grupo arilo o un grupo alcoxi, R₃ representa un grupo fenilo sustituido, un grupo alquilo sustituido o no sustituido o un radical heterocíclico que contiene N ó S y consta de 5 ó 6 átomos, mientras que X es oxígeno en azufre.

10

El herbicida puede ser además, un éster de un ácido fenoxi-acético de fórmula general:

15



20

en la que R representa un grupo alquilo de bajo peso molecular, un grupo cloroalquilo o un grupo clorofenilo, R₅ un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un grupo alcoxi-alquilo, Y un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de bajo peso molecular, n un número entero de 1-3 y m un número entero de valor 0 ó 1.

25

Estas composiciones conocidas tienen la ventaja de una viscosidad constante dentro de un amplio rango de temperaturas y una baja velocidad de evaporación y por consiguiente serán adecuadas para ser pulverizadas desde aviones o helicópteros de acuerdo con la llamada técnica de "bajo-volumen".

30

14.1.69



5 En esta relación los diferentes tipos de los así llamados "Diluyentes Aromáticos Pesados" que tienen diferentes puntos de destello respectivamente, así como también diferentes velocidades de evaporación, viscosidades y contenidos aromáticos, son mencionados como Ejemplos de líquidos que satisfacen los requisitos impuestos.

10 Estas composiciones pueden ser aplicadas en una cantidad de 1,4 litros por hectárea y contienen algo más de 200 g de sustancia activa y a veces algo menos.

15 De acuerdo con la mencionada Patente de Canadá, la actividad incrementada herbicida e insecticida de estas composiciones puede probablemente ser atribuida al posible efecto sinérgico en dichos solventes de algunos constituyentes tales como benceno alquil-sustituído y derivados del naftaleno alquil sustituidos.

20 Finalmente debe ser notado que los hidrocarburos alifáticos y aromáticos, en especial los así llamados aceites de alquitrán y aceites minerales, han sido también aplicados como tales para el exterminio de los huevos e insectos de los ácaros de la araña roja en cosechas leñosas durante la estación invernal. Estos solventes tienen una considerable actividad ditóxica que puede ser principalmente atribuida a los hidrocarburos aromáticos allí contenidos, de modo que el uso durante otras estaciones es un peligro para el crecimiento de la planta.

25
30 Se ha encontrado que a pesar del total carácter aromático de ciertos alquil derivados, del benceno,



éstos no son nada fitotóxicos o son ligeramente fitotóxicos en las dosis requeridas para el exterminio de insectos y ácaros de la arañuela roja en las etapas sensibles de su desarrollo.

5 De acuerdo con la presente invención, se ha encontrado que bencenos alquilados líquidos a 20°C y cuya porción alquílica contiene 8-15 átomos de carbono son ligeramente fitotóxicos o no fitotóxicos, pero poseen propiedades acaricidas o insecticidas satisfactorias. De-
10 bido a esta combinación de propiedades, estos líquidos son adecuados para el exterminio de insectos, los ácaros de la arañuela roja y sus estados de desarrollo, en especial los huevos, durante todas las estaciones del año sin ningún riesgo de daño serio de las hojas de árboles
15 o de otras plantas producido por la pulverización. Los líquidos mencionados son especialmente adecuados para reemplazar los denominados "aceites para el verano".

En la presente invención, se entiende por "bencenos alquilados" los derivados alquilados del benceno
20 tales como tolueno, xileno y metileno que tienen al menos un grupo alquilo y 8-15 átomos de carbono. Estos bencenos alquilados pueden ser compuestos químicamente puros pero pueden también ser mezclas de los mismos. Además, el grupo alquilo puede ser ramificado o no-rami-
25 ficado.

En una realización preferida de la presente invención, hay presente un solo grupo alquilo que tiene
8-15 átomos de carbono, en una molécula de un benceno al-
quilado y este grupo es acoplado a la molécula de bence-
30 no (C H) que no es posteriormente substituído.
6 6



En otra realización preferida de acuerdo con la presente invención, la porción alquílica ramificada o no ramificada de un derivado bencénico alquilado contiene 12 átomos de carbono (dodecil benceno). Para uso práctico, se prefiere el uso de mezclas técnicas de derivados bencénicos alquilados, que en su mayor parte constan de un derivado bencénico alquilado cuyo grupo alquilo ramificado o no ramificado contiene 12 átomos de carbono. Dentro del alcance de la presente invención estas mezclas técnicas son denominadas dodecil bencenos. Los bencenos alquilados son entre otros, derivados de la industria petroquímica. La porción alquílica se forma por polimerización del propileno o del buteno. De acuerdo con el proceso de polimerización se produce una mezcla de hidrocarburos de diferente longitud de cadena más o menos ramificada.

Un derivado petroquímico, muy satisfactorio de acuerdo con la presente invención es el producto disponible en el comercio con el nombre de "Dobane" PT 12. Este es un benceno alquílico con una cadena lateral ramificada producido a partir del tetrámero del propileno, y que consta en más del 70% de un alquil-benceno cuyo grupo alquilo contiene 12 átomos de carbono.

Además la industria petroquímica proporciona diversas mezclas de compuestos bencénicos alquílicos que tienen un grupo alquilo de cadena substancialmente recta. De estos productos que pueden ser alternativamente utilizados para el objeto de la presente invención, pueden ser mencionados: "Dobane" 83 (X) (número de átomos de carbono de la cadena lateral (\underline{n})=8-13). "Dobane" JN (X) (\underline{n} +10-13), "Dobane" JN, (B) (\underline{n} =10-13) y "Dobane" 055 (X)



(n=10-15).

5 En los ensayos con huevos de arañuelas rojas y de diversos insectos se ha encontrado que una excelente actividad ovicida puede ser obtenida tanto con el dodecil benceno puro como con el de tipo técnico. Las dosi-
10 ficaciones corresponden aproximadamente a las de los aceites parafínicos que están más o menos refinados, tal como han sido utilizados hasta el presente con este objeto. Sorprendentemente, se ha encontrado además, que la supervivencia de arañuelas rojas adultas y diversos tipos de insectos es pequeña después de la pulverización del dodecil benceno.

15 Con la pulverización de almácigos de tomates, capuchina, haba enana, algodón, pepino, repollo y remolacha en experimentos en vasijas, con dodecil benceno técnico no diluido, (DOBANE PT 12) que fué nebulizado en cantidades que corresponden a una dosificación de 40 litros/hectárea, no se encontraron daños producidos en las hojas de almácigos 2 semanas después de la nebuliza-
20 ción. En los ensayos de almácigos de pepino se encontró que el dodecil benceno técnico nebulizado no se difundía, o solo ligeramente, sobre las hojas de almácigos de pepino.

25 Al llevar a la práctica la presente invención puede utilizarse dodecil benceno. Es posible usar alternativamente una emulsión de dodecil benceno y agua como líquido de pulverización o una mezcla de dodecil benceno y un diluyente no fitotóxico para el dodecil-benceno, por ejemplo kerosene refinado.

30 Dos métodos pueden ser usados para la prepara-



21

ción de una emulsión de dodecil-benceno y agua:

5

1.- El dodecilbenceno es procesado hasta obtener el llamado aceite miscible (o concentrado emulsificable) por medio de un emulsificador no-iónico tanto en combinación con un emulsificador no-iónico, como en combinación con un emulsificador aniónico o no, solución que es mezclada con agua cuando va a ser usada, produciendo una emulsión de aceite en agua.

10

2.-El dodecilbenceno es procesado hasta obtener una pasta tanto por medio de un emulsificador no-iónico-aniónico, catiónico o una mezcla de los mismos con agua, pasta o emulsión concentrada que se diluye con agua cuando se la utiliza.

15

El emulsificador no-iónico que es adecuado para la preparación de aceite miscible es, por ejemplo, un alquil-fenil poliglicoleter que tiene 8 a 20 moles de óxido de etileno por mol de alquil-fenol o un éter polioxietilénico de un alcohol silifático que tiene 12 a 20 átomos de carbono con el mismo número de moléculas de óxido de etileno de un compuesto de polioxietileno de un éster parcial de un polialcohol, por ejemplo glicerina y un ácido carboxílico alifático que tiene 12 a 20 átomos de carbono.

20

25

Para la preparación de aceite miscible de dodecil benceno estos emulsificadores son mezclados si se desea, con emulsificadores aniónicos que son solubles en aceites hidrocarbonados, por ejemplo sales de aminas de diferentes ácidos alquil-aril sulfónicos tales como ácido dodecil benceno sulfónico o las sales de calcio del mismo, y sulfonato de derivados del petróleo (jabones de

30



caoba" "mahogany soaps"), jabones de ácidos grasos, por ejemplo, oleato de amonio o de sodio o abietatos, por ejemplo, colofonia. En general, los aceites miscibles utilizables son obtenidos agregando al dodecil benceno aproximadamente 5% de los emulsificadores mencionados más arriba.

5

Para la preparación de dodecil-benceno viscoso (pasta) se usan las mismas sustancias que se han descrito más arriba para la preparación de aceites miscibles como emulsificantes no-iónicos o iónicos. Un halogenuro de tetra-alkilamonio es adecuado como emulsificante catiónico que puede ser utilizado en lugar de emulsificante iónico, por ejemplo, el compuesto cloruro de dodecil trimetil amonio o un cloruro de alquil piridina, como el cloruro de cetil piridina.

10

15

Para la preparación de una solución viscosa (pasta), por ejemplo 75-85 partes en peso de dodecilbenceno son dispersadas en 13-23 partes de agua a la que se ha agregado 1-5 partes en peso de emulsificante que consta de un emulsificante aniónico o no-iónico o un emulsificante catiónico o mezclas de los mismos. Si se desea, se puede agregar a la emulsión un estabilizador tal como caseinato, carboximetil celulosa o hidroxietil celulosa.

20

Si se desea, la actividad biocida del dodecil benceno puede ser incrementada mediante la adición de un pesticida diferente tanto a la fase del dodecil benceno como a la fase acuosa, por ejemplo en una solución viscosa. Insecticidas adecuados son por ejemplo los compuestos órgano-fosforosos tales como parathion, malathion, D.D. V.P. ethione o Q, o-dimetil o-(3-metil-4-nitrofenil)-

25

30



fosforotricato, y además hidrocarburos halogenados tales como H.C.H., ciordane, lindane, taxofene o carbonatos, por ejemplo carbaril.

5 Para exterminar insectos, ácaros de la araña-
la roja y sus estados de desarrollo en cosechas herbosas,
es adecuada una cantidad de 3-20 litros por hectárea de
benceno alquílico como se ha dicho en el exordio. Por
ejemplo, se utiliza una cantidad de 15-20 litros por hec-
tárea de dodecil benceno.

10 El dodecil benceno, o las emulsiones acuosas del
mismo pueden ser pulverizadas desde aviones y mediante
el uso de máquinas sobre el terreno. De acuerdo con la
técnica del "bajo volumen" una cantidad de 15-20 litros
de dodecil benceno puede alcanzar para la pulverización
15 aérea cuando el líquido no es diluido con otros agentes
o mezclado. Alternativamente, pueden obtenerse resulta-
dos muy satisfactorios mediante pulverización aérea con
5-10 litros de dodecil benceno por disolución o disper-
sión de un acaricida o insecticida diferente en el líqui-
do por ejemplo, malathion en una proporción de por ejem-
20 plo, 3 litros de dodecil benceno en 1-2 litros de mala-
thion.

25 Alternativamente pueden utilizarse emulsiones
acuosas para la pulverización aérea. Por ejemplo, un acei-
te miscible de dodecil benceno que contiene aproximadamen-
te 3% de emulsificador, es diluido con la misma cantidad
de agua con lo que después la emulsión puede usarse para
pulverización aérea sobre la cosecha en una cantidad de
30-40 litros por hectárea.

30 Las emulsiones acuosas que contienen 2% de do-



decil benceno pueden ser usadas en los aparatos corrientes de pulverización, siendo preparadas las emulsiones mezclando un aceite miscible o una solución viscosa del tipo descrito anteriormente en la presente, con la cantidad requerida de agua.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Holanda el 23 de enero de 1968, N° 6800959 y 5 de abril de 1968 N° 6804903, se acoge a los beneficios del Art. 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

REIVINDICACIONES

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.- Procedimiento de preparación de un compuesto pesticida en forma de aceite miscible, caracterizado por que se trata dodecibenceno, para obtener el aceite miscible o concentrado emulsificable, por medio de un emulsificador no-iónico, tanto en combinación con un emulsificador no-iónico, como en combinación con un emulsificador aniónico o no, se mezcla la solución con agua cuando va a ser usada, obteniéndose una emulsión en agua de un derivado alquílico del benceno, tolueno, xileno o mesitileno como compuesto pesticida, teniendo el grupo alquílico 8-15 átomos de carbono y siendo de cadena ramificada o no ramificada, siendo dicho derivado un líquido a 20°C.

25

2.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación

10 JUN 1954



ción 1, caracterizado porque el alquilo derivado derivado contiene un grupo alquilo con 8-15 átomos de carbono y que el compuesto es un derivado del benceno (C_6H_6).

5 3.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque el grupo alquílico en el derivado alquílico del benceno contiene 12 átomos de carbono.

10 4.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque el derivado alquílico del benceno es una mezcla de grado técnico cuya mayor parte consta de un benceno alquílico cuyo grupo alquilo ramificado o no, contiene 12 átomos de carbono.

5.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 3 ó 4, caracterizado porque el alquil benceno es diluido con un diluyente no-fitotóxico.

15 6.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el líquido contiene 1-5 % en peso de emulsificador.

20 7.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se disuelve en el alquil benceno un insecticida o un acaricida.

25 8.- Procedimiento de preparación de un compuesto pesticida viscoso según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la fase dispersa del producto viscoso consta principalmente de un derivado alquílico del benceno, tolueno, xileno o mesitileno, porque la fase continua consta de agua y porque se provee en la pasta un emulsificador aniónico, no-iónico, o catiónico o una mezcla de los mismos, si se desea en combinación con un estabilizador.

9.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado porque el pesticida viscoso consta



de 75-85% en peso de dicho monoalquil-benceno, dodecilben-
 ceno de 13-23% en peso de dicho monoalquil-benceno, dode-
 cilbenceno de 13-23% en peso de agua y 1-5% en peso de un
 emulsificador aniónico o no-iónico o un emulsificador cat-
 5 iónico o una mezcla de los mismos a la que es agregado, si
 se desea, un estabilizador.

10 10.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado porque el dodecil-benceno de dicho monoalquil, benceno, es diluído con un diluyente no fito tóxico.

11.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado porque un insecticida o un acaricida es disuelto en el dodecilbenceno de dicho monoalquilbenceno.

15 12.- Procedimiento de preparación de un compuesto pesticida.

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

20 Esta Memoria consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 16 JUN. 1970

P.A.

Alberto de Eizaguirre
 Por Poderes
