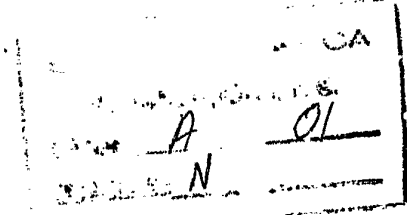


364.425



P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N



por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN AGENTE SIN-
NERGICO, DE ACTIVIDAD INSECTICIDA", a favor de la firma
suiza J.R. CEIGY, A.G. residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

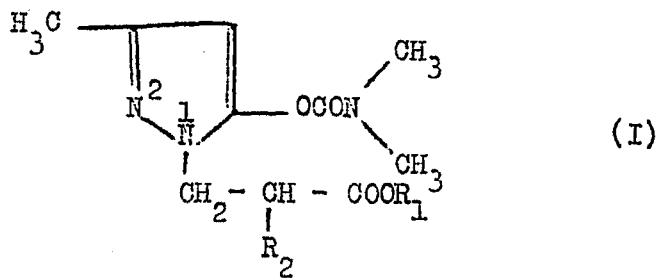
- La presente invención se refiere a agentes in-
secticidas que representan mezclas sinérgicas de tiofos-
fato de O,O-dietil-O[2-isopropil-6-metil-pirimidinil-
(4)] - conocido bajo la designación de diazinona - (véase
5. las patentes alemanas 910.652 y 947.208 o la patente
francesa 1.063.067) con carbamatos heterocíclicos cono-
cidos por la patente suiza 419.721 o la patente france-
sa 1.031.490, y a un procedimiento para la lucha con-
tra insectos empleando dichas mezclas sinérgicas.
10. Con la expresión "mezcla sinérgica" se designan
composiciones de materias con dos o más compuestos de



actividad insecticida, cuya acción respecto a su intensidad y amplitud sobrepasa la suma de los efectos de los componentes particulares. La acción sinérgica de tal combinación, especialmente en compuestos de diferente constitución química, no puede preverse y en ninguna forma está sometida a reglas.

Ahora se ha encontrado, que mezclas de diazinona (tiofosfato de 0,0-dietil-0-[2-isopropil-6-metil-pirimidilo-(4)] con carbamatos heterocíclicos de la fórmula I

10.



en la que

R_1 representa un radical alquílico alquilénico inferior con 1 a 4 átomos de carbono, y

15.

R_2 significa un átomo de hidrógeno o el grupo metílico,

poseen un efecto insecticida considerablemente mayor que la suma de los efectos de los compuestos unitarios. Este sinergismo se exterioriza en medida diferente en una amplia zona de todas las posibles relaciones de mezcla. Las cantida-

20.



des relativas de materia activa no son críticas, ya que las mezclas pueden contener diazinona y carbamato en la relación de 1:1 a 5:1, con todo se elige la relación de 2:1.

- En la aplicación de un insecticida restringen el
5. empleo de cantidades discrecionalmente elevadas de materia activa, por una parte, en muchos casos, los residuos tóxicos que se presentan en el sembrado, lo que repercute en la alimentación humana o animal. Por otra parte, la limitación de la cantidad en materia activa puede conducir a una disminución del factor de mortalidad de los insectos, que, cuando es solo reducido, hace ilusorio el valor práctico de un
 10. tratamiento. Así por ejemplo, un efecto de mortabilidad que se halle por debajo del 95% en las moscas de las aceitunas es en la práctica insatisfactorio, ya que por un lado las
 15. pérdidas en el sembrado son demasiado grandes y por el otro lado el factor de sobrevivencia del insecto es suficiente para la formación de una generación individualmente más fuerte. Por consiguiente es de importancia extraordinaria el poder aumentar, mediante adición de un sinérgico, la
 20. efectividad de un compuesto en la medida en que se logre el efecto deseado con una cantidad de gasto que no presente problema de residuos mientras que con los componentes unitarios para el logro del mismo efecto, serian necesarias cantidades, cuyos residuos no serian tolerables.
 25. Las nuevas mezclas sinérgicas se adaptan en especial



- para la lucha contra las moscas de los frutales, en los frutos oleaginosos. La lucha contra estos insectos dañinos se emprende en general con insecticidas de ésteres fosfóricos. Partiendo de la elevada afinidad respecto a los frutos oleaginosos, su rápida penetración y la saturación en los frutos, se presenta, con el empleo de ésteres fosfóricos para la lucha contra las moscas de los frutales con la concentración necesaria, la posibilidad de la formación de residuos tóxicos - y por consiguiente indeseados-. En las nuevas mezclas sinérgicas se disminuye considerablemente el contenido en fósforo, por lo que, con efectividad insecticida creciente, se excluye la presencia de residuos tóxicos.

- Las mezclas sinérgicas según la invención poseen asimismo una acción muy buena por envenenamiento de la comida, un efecto muy bueno de envenenamiento por contacto y una buena acción duradera contra insectos roedores y chupaderos y contra sus estadios de desarrollo, por ejemplo contra insectos de las familias Muscidae, Stomoxidae, Culicidae, y Trypetidae, como por ejemplo las moscas polivalentemente resistentes y las normalmente sensibles (*Musca doméstica*), tábanos (*Stomoxys calcitrans*) y mosquitos (por ejemplo *Aedes Aegypti*, *Culex fatigans*, *Anopheles stephensi*), moscas de los frutales, por ejemplo moscas de los olivos (*Dacus oleae*) moscas de los frutales del mediterráneo (*Ceratitis capitata*), de las familias Curculionidae, Bruchidae, Dermestidae, Tenebrionidae, Chrysomelidae, Tineidae,



- por ejemplo escarabajo del grano (*Sitophilus granaria*), escarabajo de las despensas (*Bruchidius obtectus*), Escarabajo del tocino (*Dermestes vulpinus*), *Attagenus* y *Anther-nis*, escarabajo de la harina (*Tenebrio molitor*), escarabajo de las patatas (*Leptinotarsa decemlineata*), polilla (*Tineola biselliella*), de las familias Pyralidae, por ejemplo orugas de la harina, Blattellidae, por ejemplo cucarachas de cocina (*Phyllodromia germanica*, *Periplaneta americana*, *Blatta orientalis*), de la familia Locustidae, por ejemplo langostas migratorias (*Locusta migratoria*), de las familias Noctuidae, Tortricidae Yponomeutidae, por ejemplo *Prodenia litura*, polilla de los capullos de los manzanos (*Yponomeutamalinea*) etc.
- 5.
- 10.

15. En las mezclas sinérgicas según la invención entran en consideración como sinérgicos de la diazinona, los siguientes carbamatos de la fórmula I:

carbamato 1-(beta-metoxicarbonil-etil)-3-metil-pirazolil-(5)-N,N-dimetílico

20. carbamato 1-(beta-etoxicarbonil-etil)-3-metil-pirazolil-(5)-N,N-dimetílico

carbamato 1-(beta-n-propoxicarbonil-etil)-3-metil-pirazolil-(5)-N,N-dimetílico,

carbamato 1-(beta-aliloxicarbonil-etil)-3-metil-pirazolil-(5)-N,N-dimetílico,



carbanato 1-[alfa-metil-beta-(etoxicarbonil)-etil]-3-metil-pirazolil-(5)-N,N-dimetílico.

Los ensayos siguientes muestran el mejor efecto insecticida de las mezclas sinérgicas según la invención,

5. Como materias activas de comparación sirven los componentes unitarios. La aplicación tuvo lugar en forma de emulsiones acuosas que se obtuvieron por dilución con agua de un concentrado de emulsión al 40% de la composición siguiente:

- | | | |
|-----|-----|---|
| 10. | 40 | partes de materia activa, |
| | 4 | partes de epiclorhidrina, |
| | 2,5 | partes de éter isooctilfenil-poliglicólico |
| | 2,5 | partes de sal cálcica de sulfonato dodecilbencénico |
| 15. | 51 | partes de xileno. |

Como materias activas se utilizaron:

- | | | |
|-----|------|--|
| A. | 40 | partes de diazinona |
| B. | 40 | partes de carbanato 1-(beta-etoxicarboniletíl)-3-metil-pirazolil-(5)-N,N-dimetílico, |
| 20. | 26,7 | partes de diazinona y |
| | 1,3 | partes de carbanato 1-(beta-etoxicarboniletíl)-3-metil-pirazolil-(5)-N,N-dimetílico. |



1. Experimentos con larvas de la mosca de los olivos
(Dacus oleae)

- Arbustos de olivo de 7 años de edad "Frantoio" (de una altura de 2,3 metros) se trataron con tiempo claro
5. (viento en calma) con emulsiones acuosas (preparadas a partir de los concentrados emulsionados al 40%, realizados según lo indicado más arriba), que contenían 15 gramos de materia activa insecticida por 100 litros. En aquel momento
10. estaban atacados por la mosca de los olivos (depósito de huevos y larvas) el 5% de los frutos. De cada experimento se realizaron dos repeticiones al mismo tiempo y bajo idénticas condiciones.

- 24-26 días después del tratamiento se recogieron de cada arbusto 100 aceitunas (verdes) con picaduras (depósito de huevos de la mosca de los olivos) pero sin abertura de salida de larvas que hubieran llegado a transformarse en crisálida y se investigaron las larvas vivientes que se hallaban en el interior.
- 15.

- Los valores señalados en la siguiente Tabla representan de las tres series experimentales, promedios de aceitunas exentas de larvas
- 20.



Materia activa	% de aceitunas exentas de larvas
Diazinona (A)	81,5
Carbamato (B)	19,8
Mezcla: diazinona:carbamato 2:1 (C)	95,7

5. Con este experimento, la mezcla sinérgica muestra una efectividad insecticida mejor que la de los componentes unitarios. Llama la atención además la buena acción duradera de la mezcla C. Además de observarse que los componentes unitarios A y B no logran en la práctica los porcentajes de efectividad necesarios de por lo menos el 95 %.

2. Experimentos con Aedes aegyptii

15. De una emulsión acuosa (preparada de un concentrado de emulsión al 40% según se ha indicado más arriba) se aplicaron las materias activas insecticidas sobre un filtro que se hallaba en una cápsula Petri de modo que la concentración en materia activa ascendió cada vez a 15,384 gamma por cm² de papel de filtro. Después de secar la capa de materia activa - 17 horas después de la aplicación - se llenaron los filtros con 15 mosquitos de la familia Aedes aegyptii cada vez y se dejaron destapados. En la Tabla siguiente se indica el tiempo en minutos, en el que perecieron todos los animales experimentales.



Substancia activa	Tiempo
A	84'
B	135'
C	57'

5. Este experimento muestra que la muestra sinérgica mata a los mosquitos en un tiempo esencialmente más breve que con los componentes unitarios A y B.
3. Experimentos con la mosca de los cerezos (Rhagoletis cerasi)
10. En 2 de julio de 1.968 y en la comarca de Bex en Rhonetel (Suiza) se salpicaron cerezos casi maduros de la clase "coeur de pigeon" con una emulsión acuosa (preparada con el concentrado de emulsión anterior al 40%) de modo que se necesitaron por rama de unos 2 m² de superficie, 5
15. litros de líquido de rociado cada vez. Los líquidos de rociado contenían 20 gramos de materia activa por 100 litros de agua, lo que corresponde a 50 gramos del concentrado de emulsión al 40%. El tratamiento de los cerezos tuvo
20. lugar en un momento en que las larvas en diferentes estadios se hallaban ya en los frutos. Se procuró tratar ramas con frutos en igual estado de madurez, es decir se eligieron ramas que se podían comparar en lo que se refiere a su exposición al sol. De cada experimento se realizaron re-



peticiones al mismo tiempo y bajo idénticas condiciones.

Después de 5 días se tomaron las ramas así tratadas y se separaron para cada tratamiento 200 cerezas cada vez y se investigó las larvas muertas y vivas que se hallaron en el interior.

5.

Materia activa	Concentración	Larvas muertas en diferentes estadios 2-7 mm	Larvas vivas en diferentes estadios 2-7 mm
Diazinona (A)	20 g/100 l	37	63
Carbamato (B)	20 g/100 l	46	42
Mezcla: Diazinona:carbamato 2:1 (C)	20 g/100 l	161	0

10.

De este experimento resulta que la mezcla diazinona carbamato 2:1 mata esencialmente mejor las larvas de la mosca de los cerezos en los frutos de cada uno de los componentes unitarios. Las mezclas sinérgicas pueden utilizarse o como tales o conjuntamente con otras materias activas pesticidas, tales como otros insecticidas, acaricidas, fungicidas y nematocidas. La cantidad de la mezcla sinérgica que debe utilizarse puede variar en amplios límites y depende entre otros de las proporciones de los componentes la forma de prepararlos, la clase de los insectos que se debe eliminar, así como del efecto que se desee. Según

15.

20.



la forma de elaboración, los agentes insecticidas pueden mostrar un contenido de 0,1 hasta 90 partes en peso de la citada mezcla sinérgica. En general se hallan las concentraciones de empleo entre 0,05 y 20% referidos sobre la mezcla de materia activa.

5.

De las mezclas sinérgicas pueden prepararse todas las formas de elaboración usuales para la protección de vegetales y sembrados. Esto tiene lugar en forma de por sí ya conocida mediante mezcla íntima y molienda de la materia activa con sustancias de vehículo apropiadas, eventualmente con adición de disolventes y agentes de dispersión inertes respecto a las materias activas.

10.

Pueden citarse las formas de elaboración siguientes:

15. formas de elaboración sólidas: Agentes de pulverización,
Agentes de dispersión, granulados, tales como
granulados de relleno, granulados de impregnación
y granulados homogéneos,

concentrados de materia activa dispersables en agua:

20. Polvos de rociados (wetttable powder),
Pastas, emulsiones,

formas de elaboración líquidas: soluciones, aerosoles.

Para la preparación de formas de elaboración sólidas



- das (agentes de espolvoreo, agentes de dispersión, granulados) se mezclan las materias activas con materias de vehículo sólidas. Como materias de vehículo pueden utilizarse por ejemplo, caolín, talco, creta, piedra calcárea, calginita, 5. ataclay, dolomita, tierra de diatomeas, ácido silícico precipitado, silicatos alcalinotérreos, silicatos de aluminio-potasio y aluminio-sodio, (feldespato y mica), sulfatos cálcico y magnésico, óxido magnésico, sustancias sintéticas molidas, abonos, tales como sulfato amónico, 10. fosfato amónico, hidrato amónico, urea, productos vegetales molidos, tales como harina de cereales, harina de cortezas, serrín, harina de cáscara de avellanas, polvo de celulosa, residuos de extracciones vegetales, carbón activo, etc., utilizados individualmente o en mezcla.
15. El grosor del grano de las sustancias portadoras asciende para agentes de espolvoreo hasta 0,1 mm, para agentes de dispersión de 0,075 a 0,2 mm y para granulados a 0,2 mm o más.
20. Las concentraciones en materia activa de las formas de elaboración sólidas ascienden regularmente de 0,5 a 80 %. A estas mezclas se les puede adicionar, además de la materia activa, aditivos de estabilización y/o sustancias no iónicas, anionactivas u cationactivas, que mejoran, por 25. ejemplo la adherencia de la sustancia activa sobre los



- vegetales y las partes de vegetales (adherentes y aglutinantes) y/o que garantizan una mejor irrigación (humectante) así como una mejor dispersabilidad (dispersante). Como aglutinantes entran en consideración por ejemplo los siguientes:
5. mezcla aceite-cal, derivados de celulosa (metilcelulosa, carboximetilcelulosa), éter hidroxietilglicólico de mono- y dialquifenoles con 5-15 radicales de óxido de etileno por molécula y 8,9 átomos de carbono en el radical alquílico, ácidos ligninsulfónicos, sus sales alcalinas y alcalinotérreas, éteres de polietilenglicol (carbowaxe), éteres de polietilenglicol de alcohol graso con 5-20 radicales de óxido de etileno por molécula y 8-18 átomos de carbono en la parte de alcohol graso, productos de condensación de óxido de etileno/óxido de propileno, polivinilpirrolidonas,
 10. alcoholes polivinílicos, productos de condensación de urea-formaldehído, así como productos de Latex.
 - 15.

- Los concentrados de materia activa dispersables en agua, es decir polvos de rociado (wetable powder), pastas y concentrados de emulsión representan agentes que pueden diluirse con agua a cualquier concentración deseada. Constante de la materia activa, la materia de vehículo, eventualmente aditivos que estabilizan la materia activa, sustancias tensioactivas y antiespumantes y eventualmente disolventes.
20. La concentración en materia activa de estos agentes asciende a 5-80%.
 - 25.



- Los polvos de rociado (wetttable powder) y las pastas se obtienen mezclando y moliendo la materia activa con agentes dispersantes y sustancias de vehículo en forma de polvo hasta formar un todo homogéneo. Como sustancias de vehículo entran en consideración por ejemplo las anteriormente citadas para las formas de elaboración sólidas. En muchos casos es ventajoso utilizar mezclas de diferentes materias de vehículo. Como dispersantes pueden utilizarse por ejemplo: productos de condensación de naftalina sulfonada y derivados de naftalina sulfonada con formaldehído, productos de condensación de naftalina o bien de los ácidos naftalinsulfónicos con fenol y formaldehído, así como sales alcalinas, amónicas y alcalinoterreas de ácido ligninsulfónico, además sulfonatos alquilarílicos, sales alcalinas y alcalinoterreas del ácido dibutilnaftalinsulfónico, sulfatos de alcohol graso, como sales de hexadecanoles sulfatados, heptadecanoles, octadecanoles y sales de éteres glicólicos de alcohol graso sulfatados, la sal sódica de etionato oleílico, la sal sódica de taururo oleilmetílico, acetilenglicoles dterciarios. Cloruro dialquildilaurilamónico y sales alcalinas y alcalinoterreas de ácidos grasos.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

Como antiespumantes pueden entrar en consideración las siliconas, por ejemplo "antifoam A", etc.

- 25 . Las materias activas se mezclan con los aditivos



- arriba señalados, se muelen, se tamizan y se combinan de forma que en los polvos de rociado, la parte sólida no rebase un grueso de grano de 0,02 - 0,04 mm y las pastas no sobrepase 0,003 mm. Para la preparación de concentrados de emulsión y pastas se utilizan agentes dispersantes como los señalados en los párrafos anteriores, disolventes orgánicos y agua. Como disolventes entran en consideración, por ejemplo los siguientes: alcoholes, benceno, xilenos, tolueno, sulfóxido dimetílico y fracciones de aceite mineral que hierven en la zona de 120-350°C. Los disolventes han de ser prácticamente inodoros, no fitotóxicos, inertes respecto a las materias activas y difícilmente combustibles.
- 5.
- 10.

- Además, los agentes según la invención pueden utilizarse en forma de soluciones. Para ello las materias activas se disuelven en disolventes orgánicos adecuados, mezclas de disolventes o agua. Como disolventes orgánicos pueden utilizarse hidrocarburos alifáticos o aromáticos, sus derivados clorados, naftalinas alquílicas, solos o en mezcla entre sí. Las soluciones deben contener la materia activa en una zona de concentración de 1-20%.
- 15.
- 20.

Las siguientes formas de realización de los agentes según la invención sirven para aclarar la presente invención sino se expresa lo contrario, las partes significan partes en peso.



Agente de espolvoreo

Para un agente de espolvoreo al 3% se utilizan las siguientes sustancias:

- 2 partes de diazinona
- 5. 1 parte de carbamato 1-(beta-n-propoxycarbonil-
etil)-3-metil-pirazolil-(5)-N,N-dimetílico
- 0,3 partes de epíclorhidrina
- 26,7 partes de talco

- 20 partes de talco se impregnan con una mezcla de diazinona y epíclorhidrina y se mezcla homogéneamente. Esta mezcla se añade al talco restante conjuntamente con el carbamato. A continuación la mezcla se muele finamente en un molino de rodillos. El agente de espolvoreo obtenido se adapta en especial para lucha contra insectos caseros, en fincas rurales, silos y despensas.
- 15.

Granulado

Para la preparación de un granulado al 6% se utilizan las siguientes sustancias:

- 4 partes de diazinona
- 20. 4 partes de carbamato 1-(beta-etoxycarbonil-
etil)-3-metil-pirazolil-(5)-N,N-dimetílico,



- 6 partes de silicato cálcico
- 87,75 partes de calgrita (grueso de grano 0,4-08 mm)
- 0,25 partes de epiclorhidrina.

- En aparatos de mezcla apropiados se extiende la diazinona y la epiclorhidrina sobre la calgrita, se mezcla con 4 partes de silicato cálcico y finalmente se muele con una mezcla previa de carbamato y silicato cálcico. Se obtiene un granulado que se utiliza para tratar el suelo y en todas partes donde no pueda emplearse material finamente pulverizado a causa de la formación de polvo.
- 5.
 - 10.

Polvo de rociado

Para la preparación de un polvo de rociado al 30% se utilizan las siguientes substancias:

- 20 partes de diazinona
- 15. 10 partes de carbamato 1-(beta-alilosicarbonil-
etil)-3-metil-pirazolil-(5)-dimetílico,
- 35 partes de tierra de infusorios,
- 5 partes de carbonato magnésico,
- 20 partes de caolín,
- 20. 5 partes de sal sódica de taururo oleil-metílico
- 5 partes de sal sódica de ácido ligninsulfónico.

Con la diazinona, la tierra de infusorios y el



- 27 % de diazinona,
- 13 % de carbamato 1-[alfa-metil-beta-(etoxicarbonil)-etil]-3-metil-pirazolil-(5)-N,N-dimetílico,
- 51 % de xileno, o un destilado de petróleo altamente aromático con una zona de ebullición de 160-210°C, un peso específico de 0,870-0,899 y un contenido en aromáticos por encima del 95%
5. 4 % de epiclorhidrina como estabilizador y
- 5 % de una mezcla de emulgentes, que contiene 20-30% de sulfonato alquilarílico y 80-70% de éter alquil-arilpoliglicólico.
- 10.

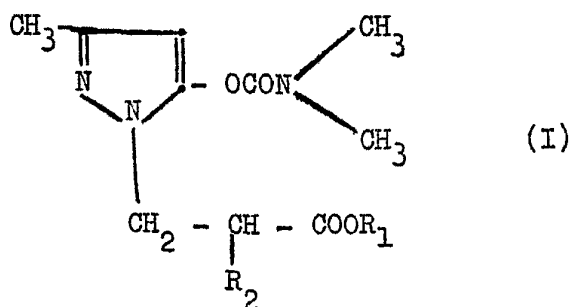
15. Las substancias activas se disuelven en el disolvente y entonces se mezclan con la mezcla emulgente para formar una solución homogénea. Este concentrado de emulsión forma al verterlo en agua una emulsión lechosa, finamente dispersa, que después de agitar brevemente para lograr una buena distribución puede aplicarse sobre las plantas a tratar.



N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 3410/68 del 7.3.68.

5. 1. Procedimiento para la preparación de un agente sinérgico, de actividad insecticida, caracterizado porque se combinan, en calidad de materias activas insecticidas, la diazinona [0,0-dietil-O-(2-isopropil-6-metil-pirimidil-(4)-tiofosfato] así como por lo menos un carbamato de la fórmula
- 10.



en la que

- R_1 significa un radical alquílico o alquenílico inferior con 1-4 átomos de carbono y
20. R_2 significa hidrógeno o el grupo metílico;



en una proporción de dosis de diazinona : carbamato entre
5 : 1 y 1 : 1 y éstos se mezclan con vehículos y/o agentes
de distribución apropiadas.

2. Procedimiento para la preparación de un
5. agente sinérgico, de actividad insecticida.

Según se describe y reivindica en la pre-
sente memoria descriptiva que consta de 21 hojas
foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 6 de Marzo de 1969

p.a.

JAIME IERN

p. p.

Firmado: JOSÉ RODRIGUEZ