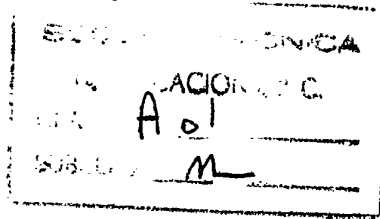


P.-46.106
P. 1817 Sp
RSPH/122



385582

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ
N.V.

entidad / ~~de nacionalidad~~ holandesa

con domicilio en Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holanda

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION
PESTICIDA DE DESPRENDIMIENTO LENTO", (Clase Internacio
nal A01n)



P.- 46.106

P. 1817 Sp.

La presente invención se refiere a una com
posición pesticida de desprendimiento lento que comprende
un compuesto volátil que contiene fósforo orgánico, pre
feriblemente fosfato de dimetil-2,2-diclorovinilo (denomina
5 do en lo sucesivo también FDDV), como ingrediente activo.

Es generalmente sabido que el fosfato de
dimetil-2,2-diclorovinilo presenta propiedades insectici-
das de desprendimiento lento, cuando es usado en mezcla
con un soporte termoplástico tal como poli(cloruro de vi-
10 nilo), poli(metaacrilato de metilo), etc. La exposición de
la composición al aire tiene como resultado una emisión
lenta del insecticida en la superficie de la composición.
Sin embargo, la velocidad de desprendimiento inicial es
bastante grande, en comparación con la velocidad de des-
15 prendimiento al final del período de 3 meses, y el des-
prendimiento de FDDV puede ser mejorado todavía.

Quando se usan las nuevas composiciones se
gún la invención, la relación de las cantidades en peso
de insecticida liberado a la atmósfera en el desprendimien
20 to inicial y al final del período de 3 meses (denominado
en lo sucesivo exponencial E) puede ser disminuída consi-
derablemente, y la pérdida acumulada de peso (PA) del ge-
nerador puede ser también mayor, en general, que con la
tira que contiene FDDV en soportes termoplásticos, e in-
25 cluso puede ser que prácticamente todo el FDDV se haya ido
2.11.70.



del soporte.

Se ha hallado ahora, sorprendentemente, que las propiedades de desprendimiento lento pueden ser mejoradas considerablemente incorporando el compuesto volátil que contiene fósforo en un sistema polímero heterogéneo que tiene al menos dos fases polímeras.

La invención se puede definir como una composición pesticida de desprendimiento lento, que comprende un compuesto volátil que contiene fósforo orgánico, como ingrediente activo, y un sistema polímero heterogéneo que tiene al menos dos fases polímeras, teniendo una fase un parámetro de solubilidad de $8,7 \text{ cal}^{0,5}/\text{cc}^{0,5}$ hasta e incluyendo $12,0 \text{ cal}^{0,5}/\text{cc}^{0,5}$, y teniendo la otra fase un parámetro de solubilidad menor que $8,7 \text{ cal}^{0,5}/\text{cc}^{0,5}$ ó mayor que $12,0 \text{ cal}^{0,5}/\text{cc}^{0,5}$, como soporte.

En un aspecto de la invención, el sistema polímero heterogéneo comprende una mezcla de dos polímeros que tienen diferentes parámetros de solubilidad, teniendo uno un parámetro de solubilidad desde $8,7 \text{ cal}^{0,5}/\text{cc}^{0,5}$ hasta e incluyendo $12,0 \text{ cal}^{0,5}/\text{cc}^{0,5}$, y teniendo el otro un parámetro de solubilidad menor que $8,7 \text{ cal}^{0,5}/\text{cc}^{0,5}$ ó mayor que $12,0 \text{ cal}^{0,5}/\text{cc}^{0,5}$.

El parámetro de solubilidad (χ) se define como la raíz cuadrada de la densidad de energía de cohesión, estando ambos definidos en Journal of Applied

2.11.70.



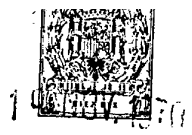
Chemistry, vol. 3 (1953), págs. 71 y sig., en el artículo
 titulado "Algunos factores que afectan a la solubilidad
 de polímeros" (Some factors affecting the solubility of
 polymers). El parámetro de solubilidad δ se expresa en
 5 $\text{cal}^{0,5}/\text{cc}^{0,5}$.

En la tabla II de la pág. 76 de ese artículo
 lo se dan los parámetros de solubilidad calculados y ob-
 servados para un cierto número de polímeros.

10	Polímeros	δ en $\text{cal}^{0,5}/\text{cc}^{0,5}$	
		δ (calculado)	δ (observado)
	Politetrafluoroetileno	6,2	
	Poliisobutileno	7,7	8,05
	Polietileno	8,1	7,9
	Caucho natural	8,15	7,9
15			7,98
			8,35
	Polibutadieno	8,38	8,4 - 8,6
	Copolímero butadieno-estireno		
	85:15	8,48	8,5
20	75:25	8,54	8,09
			8,6
	60:40	8,65	8,67
	Poliestireno	9,12	9,1
	Buna N	9,25	9,38
	(75 butadieno, 25 acrilonitrilo)		9,5
25	Poli(metacrilato de metilo)	9,25	9,95

2.11.70.

385582



	Neopreno	9,38	8,18
			9,25
	Poli(acetato de vinilo)	9,4	
	Poli(cloruro de vinilo)	9,55	9,48
5	Poli(bromuro de vinilo)	9,6	9,5
	Dinitrato de celulosa	10,48	10,56
	Poli(tereftalato de glicol)	10,7	
	Polinetacrilonitrilo	10,7	
	Diacetato de celulosa	11,35	10,9
10	Poliacrilonitrilo	12,75	

Esta lista puede ser extendida con algunos otros polímeros, tales como:

	Policarbonato	δ (observado) = 8,7
	Caucho ciclado	δ (calc.) = 8,4
15	Nylon 66	δ (observado) = 13,6
	Polipropileno	δ (calc.) = 8,0
	Polidimetilsilicona	δ (observado) = 7,3
	Copolímero de etileno-acetato de vinilo	δ (observado) = 8,1

20 Dado que el valor de $8,7 \text{ cal}^{0,5}/\text{cc}^{0,5}$ para el parámetro de solubilidad es considerado crítico, para el fin buscado de decidir si un polímero pertenece o no al grupo de $8,7 \text{ cal}^{0,5}/\text{cc}^{0,5}$ a $12,0 \text{ cal}^{0,5}/\text{cc}^{0,5}$, se han de tomar cuidadosamente en consideración los valores de

25 algunos polímeros.

2.11.70.



El poliestireno ha de ser considerado como perteneciente al grupo de polímeros que tienen un valor de 8,7 a 12 cal^{0,5}/cc^{0,5}. Esto es también válido para el policarbonato (exactamente 8,7 cal^{0,5}/cc^{0,5}) y neopreno.

5 El parámetro de solubilidad δ del FDDV es determinado experimentalmente como aproximadamente 9,0 cal^{0,5}/cc^{0,5} (calculado: 10,3 cal^{0,5}/cc^{0,5}). Generalmente, la solubilidad del FDDV en polímeros pertenecientes al grupo que tienen un δ de 8,7 a 12,0 cal^{0,5}/cc^{0,5} es ex
 10 celente o buena. La solubilidad del FDDV en otros polímeros es generalmente menor, y el FDDV se agota de ellos más rápidamente.

En términos generales, el sistema soporte es heterogéneo ya que pueden distinguirse dos fases (retí
 15 culas tridimensionales) con diferencias de compatibilidad con el FDDV. La teoría que respalda esto es que una fase, la más compatible, actúa como depósito de reserva de pesticida. Se considera que los segmentos de depósito de reserva están parcial o totalmente envueltos por la fase
 20 con poca compatibilidad, a través de la cual ha de difundirse el pesticida para alcanzar la superficie del generador. Cuando la velocidad de difusión por la matriz muy compatible es baja, en comparación con la fase poco compatible, la matriz muy compatible es quien controla el
 25 desprendimiento (al final del período de desprendimiento!).

2.11.70.



Por otra parte, cuando la velocidad de difusión por la fase muy compatible es significativamente mayor que por la fase poco compatible, esta última controla el desprendimiento (especialmente en el período de desprendimiento inicial!).

Los compuestos representativos preferidos del grupo de polímeros que tienen un Δ de 8,7 a 12 cal^{0,5}/cc^{0,5} son el poliestireno, policarbonato, poli(metacrilato de metilo), poli(cloruro de vinilo), acetato de celulosa y poli(acetato de vinilo).

Al otro grupo de polímeros, con un Δ menor de 8,7 cal^{0,5}/cc^{0,5}, pertenecen el polietileno, polibutadieno, poliisopreno, caucho ciclado, poliisobuteno, caucho de etileno-propileno-dieno, copolímero de etileno-acetato de vinilo, y caucho de estireno-butadieno.

Los sistemas soporte más preferidos son:
poliestireno/polibutadieno,
policarbonato/copolímero de etileno-acetato de vinilo,
poliestireno/copolímero de etileno-acetato de vinilo,
polimetacrilato de metilo/copolímero de etileno-acetato de vinilo,
poli(cloruro de vinilo)/copolímero de etileno-acetato de vinilo,

2.11.70.

385582



S-B-S/copolímero de etileno-acetato de vinilo,

S-B-S/polietileno, y

S-B-S/poli(cloruro de vinilo) plastificado.

5 La proporción entre la cantidad de polímero que tiene un parámetro de solubilidad de 8,7 a $12 \text{ cal}^{0,5} / \text{cc}^{0,5}$ y la cantidad de polímero con parámetro de solubilidad menor que 8,7 ó mayor que $12,0 \text{ cal}^{0,5} / \text{cc}^{0,5}$ puede variar entre 1:9 y 9:1, preferiblemente entre 1:4 y 4:1.

10 El material soporte está constituido por un polímero (o copolímero al azar) que tiene un valor δ de 8,7 a $12,0 \text{ cal}^{0,5} / \text{cc}^{0,5}$, y otro polímero (o copolímero al azar) que tiene un valor δ menor que 8,7 ó mayor que $12,0 \text{ cal}^{0,5} / \text{cc}^{0,5}$. Sin embargo, el soporte puede estar
15 constituido también por más de dos polímeros (o copolímeros al azar), con tal de que al menos un polímero (o copolímero al azar) tenga un valor δ de 8,7 a $12 \text{ cal}^{0,5} / \text{cc}^{0,5}$, y el segundo polímero tenga un valor δ menor que 8,7 ó mayor que $12,0 \text{ cal}^{0,5} / \text{cc}^{0,5}$. Por ejemplo, el material soporte
20 puede estar constituido por estireno, butadieno y, como tercer polímero (o copolímero al azar) poli(cloruro de vinilo), o polietileno o copolímero de etileno-acetato de vinilo.

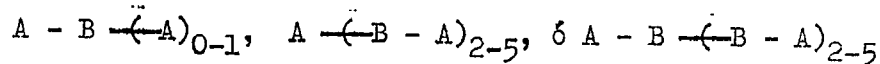
25 Generalmente, para este fin, un copolímero puede ser considerado como polímero, si el copolímero es-
2.11.70.



10

tá constituido por unidades de monómeros alternadas o distribuidas al azar. El copolímero tiene un valor δ , tal como, por ejemplo, en el caso del copolímero de etileno-acetato de vinilo. Los copolímeros de bloque son muy diferentes de los copolímeros que se acaban de exponer, ya que aquellos contienen largas cadenas de las mismas unidades, que están situadas en la molécula en bloques, tal como, por ejemplo, en los copolímeros de bloque de estireno-butadieno-estireno o copolímeros de bloque de estireno-isopreno-estireno. En este caso, para los fines de la invención, un copolímero de bloque puede ser considerado como si el soporte estuviese constituido por dos polímeros.

Así, el sistema polímero heterogéneo que tiene dos fases polímeras comprende también un copolímero de bloque que tiene la fórmula general:



donde ambas A son bloques polímeros similares o diferentes de un hidrocarburo aromático monosustituido con alqueno, B es un bloque polímero de un hidrocarburo diénico conjugado, y dos bloques B polímeros adyacentes cualesquiera son considerados como un solo bloque B, teniendo cada bloque A un peso molecular medio comprendido entre 5.000 y 50.000, y teniendo el bloque polímero B un peso molecular medio comprendido entre 40.000 y 500.000; estando la canti

2.11.70.

- 9 - 385582



dad de A comprendida entre 10 y 65% en peso del copolímero de bloque total.

Los copolímeros de bloque consisten en bloques de unidades polímeras, y aunque los diferentes bloques están unidos químicamente entre sí, pueden ser considerados físicamente como una mezcla heterogénea, ya que se pueden detectar islas de bloques diferentes, por métodos röntgenográficos.

El copolímero de bloque puede tener configuración lineal, arracimada o en forma de estrella.

En los copolímeros de bloque preferidos, los bloques polímeros A tienen preferiblemente un peso molecular medio de 5.000 a 40.000, y el bloque polímero B tiene un peso molecular medio de 50.000 a 200.000, estando comprendida la cantidad de A entre 10 y 50% en peso del copolímero de bloque total. En el caso óptimo, el bloque polímero B tiene un peso molecular medio de 50.000 a 125.000. Los pesos moleculares medios se determinan por la viscosidad intrínseca, medidas de ósmosis, o por marcado con isotopos radiactivos. El monómero para la formación de los bloques polímeros A terminales es preferiblemente el estireno. También se pueden usar como componente monómero los homólogos del estireno, tales como estireno alcoholado, por ejemplo alfa-metilestireno. El bloque central B es un bloque polímero de un hidrocarburo diénico

25
2.11.70.

385582

10 NOV.



5 conjugado. El dieno contiene preferiblemente 4 ó 5 átomos de carbono por molécula, siendo el butadieno el componente monómero preferido. Un copolímero de bloque preferido es el poliestireno-polibutadieno-poliestireno (copolímero de bloque SBS).

10 Los copolímeros de bloque de configuración A-B-A pueden ser preparados por formación en secuencia de los bloques polímeros, mediante polimerización del monómero relevante en presencia de un catalizador a base de litio, en un disolvente hidrocarbonado. De esta manera se puede obtener un copolímero de bloque de poliestireno-polibutadieno-poliestireno, polimerizando estireno en presencia de butil-litio, hasta obtener un bloque polímero inicial de poliestireno-litio. Se añade butadieno a la solución resultante de este bloque polímero "vivo", y se continúa la polimerización hasta que se forma un copolímero de bloque intermedio de poliestireno-butadieno-litio. Finalmente se obtiene el poliestireno-polibutadieno-poliestireno deseado, por adición de estireno al copolímero de bloque de poliestireno-polibutadieno-litio, y se continúa la polimerización.

15

20

25 Usando un procedimiento de copulación, o con ayuda de un iniciador bifuncional, el copolímero de bloque usado en las composiciones según la invención puede ser preparado mediante una polimerización en dos etapas.

2.11.70.

- 11 - **385582**



En el caso de un procedimiento de copulación se forma primero un bloque A terminal deseado, como se ha descrito antes, siendo polimerizado subsiguientemente el dieno conjugado, hasta la mitad del peso molecular deseado para el polímero final. De esta manera se forma el copolímero de bloque intermedio vivo (activo) A-0,05B, que ahora es copulado consigo mismo, con ayuda de un agente de copulación adecuado, tal como divinilbenceno o un dihaloalcano, formando el copolímero de bloque A-B-A deseado. Si se hace uso de un iniciador bifuncional, tal como dilitio-naftaleno, primero se forma el bloque central por polimerización de un dieno conjugado, para formar un bloque polímero Li-B-Li, "vivo" en ambos extremos; luego se añade un hidrocarburo vinil-aromático, y se forma, de nuevo, el copolímero de bloque A-B-A, mediante polimerización continuada.

En el procedimiento para preparar un copolímero de bloque en forma de estrella, a partir de monómeros tales como estireno y butadieno, se forma primero un copolímero de bloque terminado en litio, de configuración A-B-Li, polimerizando los monómeros de que se trate en presencia de un catalizador a base de litio; en un disolvente hidrocarbonado; luego se hace reaccionar el copolímero de bloque A-B-Li con un diéster de un alcohol monovalente y un ácido carboxílico divalente como agente de copulación. Los copolímeros de bloque en forma de estrella están re-

2.11.70.



presentados por la configuración A-B-(B-A)₂₋₅.

Los copolímeros de bloque antes descritos pueden ser mezclados con otro (co)polímero muy diferente de los copolímeros de bloque. Los copolímeros de bloque pueden ser mezclados, preferiblemente, con copolímero de etileno-acetato de vinilo, poliestireno, polietileno o poli(cloruro de vinilo), y ser usados como soportes. Especialmente, el S-B-S es mezclado con copolímero de etileno-acetato de vinilo, o con poli(cloruro de vinilo) plastificado.

La proporción entre la cantidad de copolímero de bloque y la cantidad de polietileno, poli(cloruro de vinilo) o copolímero de etileno-acetato de vinilo esté comprendida entre 1:9 y 9:1, preferiblemente entre 1:3 y 3:1. En el caso de que se use copolímero de etileno-acetato de vinilo como polímero adicional, la cantidad de acetato de vinilo puede variar considerablemente, por ejemplo de 10 a 75% en peso, preferiblemente de 15 a 60% en peso, basado en el copolímero de etileno-acetato de vinilo.

La cantidad de compuesto volátil que contiene fósforo orgánico, preferiblemente FDDV, puede variar entre límites amplios, es decir, de 5 a 75% en peso basado en la composición total, preferiblemente de 10 a 35% en peso, basado en la composición total.

Los compuestos preferidos son los fosfatos

25
2.11.70.



1b

5 tícida en la fase vapor, solo se necesita que se desprendan pequeñas cantidades para hacer a las composiciones muy activas. Por ejemplo, una concentración de 0,02 a 0,04 microgramos/litro, en el aire, es letal para insectos tales como mosquitos. Las composiciones sirven como generadores continuos, de larga vida, de insecticida nuevo no hidrolizado, incluso bajo condiciones de gran humedad. Las composiciones según la invención tienen un agotamiento muy bueno, en comparación con el desprendimiento de FDDV
10 en los polímeros individuales. Según el material soporte, el agotamiento está comprendido entre 75 y prácticamente 100% de su cantidad original de FDDV. Las composiciones son usadas eficazmente en casas, almacenes, establos, factorías, etc. También son adecuadas para ser usadas como
15 collares para animales, y composiciones para la salud del animal.

Ejemplo I

 Los polímeros o copolímeros fueron mezclados entre dos rodillos, siendo añadido el material más
20 blando al material más duro. La mezcla se efectuó durante 10 min a una temperatura de:

 150°C para poliestireno-polibutadieno

 170°C para policarbonato-copolímero de etileno-acetato de vinilo®

25 150°C para poliestireno-copolímero de etileno-acetato

2.11.70.



tato de vinilo

160°C para poli(metacrilato de metilo)-copolímero
de etileno-acetato de vinilo

150°C para poli(cloruro de vinilo)^{⊕⊕}-copolímero

5 de etileno-acetato de vinilo.

⊕ El copolímero de etileno-acetato de vinilo contenía 34%
en peso de acetato de vinilo y tenía un estado de índice
de fluidez E, ASTM 1238-65T, de 6 g/10 min

10 ⊕⊕ El poli(cloruro de vinilo) contenía: 100 partes en peso
de PCV, 40 partes en peso de adipato de dioctilo, 5
partes en peso de estearato de Ba-Cd, y 2,5 partes en
peso de fosfito orgánico

15 Las hojas obtenidas fueron granuladas hasta
partículas de 2 a 4 mm de diámetro, y empapadas en fos-
fato de dimetil-2,2-diclorovinilo. El empapamiento fue
efectuado por volteo de los gránulos y fosfato de dimetil-
2,2-diclorovinilo líquido, durante 24 horas, a temperatura
ambiente. Se obtuvo un granulado seco que contenía 20% en
peso de fosfato de dimetil-2,2-diclorovinilo.

20 El granulado seco fue homogeneizado en un
masticador durante 12 min, a una temperatura de 20°C por
debajo de la temperatura de laminación antes mencionada.

25 Luego se hicieron tiras por moldeo por com-
presión, con el molde a una temperatura de 100°C y usando
presión, y siendo enfriado el molde antes de abrir.
2.11.70.



Las tiras moldeadas por compresión (25 x 6,4 x 0,6 cm) tenían un peso total de aproximadamente 100 g, y contenían 20% en peso de fosfato de dietil-2,2-diclorovinilo.

5 La velocidad de desprendimiento de las muestras fue determinada por medidas de pérdida de peso. Las muestras fueron suspendidas libremente en una cabina metálica de 1,4 x 1,7 m de sección recta, y 1 m de altura (volumen aproximadamente 2 m³). Se dejó entrar por la parte superior una corriente de aire, uniformemente distribuida por la sección recta horizontal de esta cabina, y fue descargada por el fondo. La corriente de aire consistía en aire fresco, acondicionado a una temperatura de 23 ± 1°C, y una humedad relativa de 60 ± 5%. El volumen de
10
15 aire que fue pasado a través de la cabina ascendió a 1500 m³/hora.

Los valores E y PA de las diferentes tiras se presentan a continuación. Las tiras fueron expuestas durante 90 días.

2.11.70.

~~385582~~



Composición	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Poliestireno	40	40 [⊕]				80					
Polibutadieno	40			40			80				
Policarbonato				40	40			80			
Cop. de etileno-acetato de vinilo		40	40	40	40				80		
Poli(nitacrilato de metilo)					40					80	
Poli(cloruro de vinilo)			40							20	80
FDDV	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
E	16	16	6	26	17	18	40	32	28	18	11
PA (en granos)	13	20	20	11	10	2	16	3	13	1	13

⊕ Poliestireno-aceite (2:1)

2.11.70.



Ejemplo II

Se fabrican unas tiras que comprenden fosfato de dimetil-2,2-diclorovinilo como insecticida, y un copolímero de bloque de estireno-butadieno-estireno, mezclando primero fosfato de dimetil-2,2-diclorovinilo líquido con unas nigas de copolímero de bloque de estireno-butadieno-estireno (pesos moleculares 14.000-64.000-14.000), en proporción en peso de 1:4. Tras 1,5 horas a 40°C, el fosfato de dimetil-2,2-diclorovinilo líquido es absorbido en las nigas pulverulentas de copolímero de bloque, y luego se hacen tiras por moldeo por compresión a 100°C. Se obtienen tiras flexibles que contienen 20% en peso de fosfato de dimetil-2,2-diclorovinilo. Las tiras moldeadas por compresión (25 x 6,4 x 0,6 cm) tenían un peso total de aproximadamente 100 g, y contenían 20 g de fosfato de dimetil-2,2-diclorovinilo.

Se hicieron de la misma forma tiras que contenían copolímeros de bloque de estireno-butadieno-estireno con diferentes pesos moleculares de los bloques. Se hizo una tira que comprendía como soporte del fosfato de dimetil-2,2-diclorovinilo un copolímero de bloque de estireno-butadieno-estireno con bloques que tenían pesos moleculares de 14.000-53.000-14.000 (peso molecular total, 81.000), y con bloques que tenían pesos moleculares de 22.000-44.000-22.000 (peso molecular total 88.000).

2.11.70,



Tras 90 días de exposición en una habitación ventilada (a 23°C y humedad relativa del 60%), la pérdida de peso en granos de las tres tiras diferentes de caucho fue comparada con la tira del comercio de polí-cloruro de vinilo plastificado.

Se obtuvieron los siguientes resultados:

SBS 14-64-14	16
SBS 14-53-14	14
SBS 22-44-22	14
Poli(cloruro de vinilo) (plastificado)	13

Ejemplo III

Una tira a base de SBS y una tira a base de poli(cloruro de vinilo), que tenían el mismo espesor (0,6 cm) fueron ensayadas tras exposición, en el tiempo, hasta que apareció la primera gota, bajo unas condiciones de exposición de 28°C y humedad relativa del 60%.

Se obtuvieron los siguientes resultados:

Material soporte	Tiempo hasta aparición de la primera gota (en semanas)
SBS 14-53-14	más de 12
Poli(cloruro de vinilo) (plastificado)	2 - 3

2.11.70.



La tira anterior tiene la composición siguiente:

- 5
- 100 partes en peso de SBS 14-53-14
 - 60 partes en peso de aceite nafténico
 - 60 partes en peso de poliestireno
 - 15 partes en peso de carga inerte, y
 - 0,6 partes en peso de antioxidante

Ejemplo IV

10 Se mezclaron entre dos rodillos copolímero de bloque de estireno-butadieno-estireno (S-B-S) y copolímero de etileno-acetato de vinilo. La mezcla se efectuó durante 10 min a una temperatura de 160°C.

El copolímero de bloque de S-B-S tenía la composición siguiente:

- 15
- | | |
|----------------------------|--------------------|
| S-B-S 22.000-44.000-22.000 | 100 partes en peso |
| Aceite nafténico | 20 partes en peso |
| Carga inorgánica | 10 partes en peso |
| Antioxidante | 0,5 partes en peso |

20 El copolímero de etileno-acetato de vinilo contenía 34% en peso de acetato de vinilo, y tenía un índice de fluidez de 6 g/10 min (estado E, ASTM D 1238-65T).

25 Las hojas obtenidas fueron granuladas hasta formar partículas de 2 a 4 mm de diámetro, y empapadas en fosfato de dietil-2,2-diclorovinilo. El empapamiento se efectuó volteando los gránulos y el fosfato de dietil-
2.11.70.



76

2,2-diclorovinilo líquido durante 24 horas a temperatura ambiente. Se obtuvo un granulado seco que contenía 20% en peso de fosfato de dietil-2,2-diclorovinilo.

5 El granulado seco fue homogeneizado en un masticador durante 12 min, a temperatura de 140°C.

Luego se hicieron tiras por moldeo por compresión, con un molde a una temperatura de 100°C, y usando presión. Las tiras moldeadas por compresión (espesor 1 cm) tenían un peso total de aproximadamente 100 g, y contenían 20% en peso de fosfato de dietil-2,2-diclorovinilo.

10 La velocidad de desprendimiento de la muestra fue determinada por medidas de pérdida de peso. Las muestras fueron suspendidas libremente en una cabina metálica de 1,4 x 1,7 m de sección recta, y 1 m de altura (volumen aproximadamente 2 m³). Una corriente de aire, distribuida uniformemente por la sección recta horizontal de esta cabina, fue introducida por la parte superior de la cabina, y descargada por el fondo. La corriente de aire consistía en aire fresco, acondicionado a una temperatura de 23 ± 1°C y humedad relativa del 60 ± 5%. El volumen de aire que fue hecho pasar por la cabina ascendió a 1500 m³/hora.

20 El S-B-S/copolímero de etileno-acetato de vinilo fue comparado, como soporte, con S-B-S (que contenía aceite nafténico, carga inorgánica y antioxidante, co
25
2.11.70.



no se ha mencionado antes), y copolímico de etileno-acetato de vinilo.

Composición	1	2	3
S-B-S	80	-	40
Copolímico de etileno-acetato de vinilo	-	80	40
FDDV	20	20	20
E	20	14	10
PA (en granos)	15	10	15

Ejemplo V

De la misma manera expuesta en el ejemplo 4, se hicieron y ensayaron unas tiras que contenían una mezcla de copolímico de bloque S-B-S y poli(cloruro de vinilo), como soporte.

El copolímico de bloque S-B-S tenía pesos moleculares de 22.000-44.000-22.000. En uno de los experimentos fue usado en forma compuesta (como en el Ejemplo IV), y en otro experimento fue aplicado sin aceite nafténico, carga inorgánica ni antioxidante. El PCV contenía 40 partes en peso de adipato de dioctilo, 5 partes en peso de estearato de Ba-Cd y 2,5 partes en peso de fosfito orgánico, por 100 partes en peso de polímero.

2.11.70.



5

Composición	1	2	3	4	5
S-B-S (compuesto)	10	20	-	-	-
S-B-S (no compuesto)	-	-	-	10	20
POV	70	60	80	70	60
FDDV	20	20	20	20	20
E	8	12	11	8	12
PA (en granos)	18	18	13	16	18

(espesor de las tiras, 0,6 cm).

10

Ejemplo VI

Se extruyeron unas tiras que contenían una mezcla de copolímero de bloque S-B-S y copolímero de etileno-acetato de vinilo, como soporte.

15

El copolímero de bloque S-B-S fue compuesto como en el Ejemplo IV, y el copolímero de etileno-acetato de vinilo contenía 34% en peso de acetato de vinilo, y tenía un índice de fluidez de 6 g/10 min. La composición variaba en cuanto a contenido de copolímero de etileno-acetato de vinilo.

20

Las tiras (espesor 0,5 cm) fueron expuestas durante 50 días.

2.11.70.

385582



5

Composición	1	2	3	4	5
S-B-S	80	60	40	20	-
Copolímero de etileno-acetato de vinilo	-	20	40	60	80
FDDV	20	20	20	20	20
E	4	3	3	4	7
PA	16	18	18	18	14

10

Ejemplo VII

De la misma manera expuesta en el Ejemplo IV, se hicieron y ensayaron tiras que contenían una mezcla de copolímero de bloque S-B-S, con diferentes grados de copolímero de etileno-acetato de vinilo.

15

El copolímero de bloque S-B-S fue compuesto como en el Ejemplo IV.

20

El contenido de acetato de vinilo en el copolímero de etileno-acetato de vinilo fue 34%, 27% y 19% en peso de dicho copolímero, respectivamente.

El peso de la tira fue aproximadamente 100 g, espesor 2 cm, exposición 90 días.

2.11.70.

385582



Composición	1	2	3	4	5	6	7
S-B-S	80	40	40	40			
EAV (34%)		40			80		
EAV (27%)			40			80	
EAV (19%)				40			80
FDDV	20	20	20	20	20	20	20
E	16	7	10	16	9	14	30
PA	10	11	10	6	7	6	3

Ejemplo VIII

Se hicieron por moldeo por compresión unas tiras de diferentes espesores (1 cm; 1,5 cm y 2 cm).

De la misma manera expuesta en el Ejemplo IV, se hicieron y ensayaron unas tiras que contenían una mezcla de copolímero de bloque S-B-S y 10% en peso de polietileno, como soporte.

El copolímero de bloque S-B-S era un grado especial que tenía pesos moleculares de 22.000-44.000-22.000, y que contenía también aceite, carga y algo de poliestireno.

La relación en peso entre soporte y fosfato de dietil-2,2-diclorovinilo fue 4:1, y cada tira contenía 20 g de insecticida activo, y tenía el mismo peso.

2.11.70.



Los siguientes resultados fueron obtenidos por exposición de las tiras a 23°C y humedad relativa del 60% (90 días).

5

Espeor	1 cm	1,5 cm	2 cm
E	14	15	15
PA	16	14	12

2.11.70.

- 27 -

385582



La presente solicitud, que corresponde a las presentadas en Gran Bretaña, el 17 de Noviembre de 1.969, bajo el N^o 56.130/69 y el 21 de Mayo de 1.970, bajo el N^o 24.634/70, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

REIVINDICACIONES

15

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:

20

1.- Un procedimiento para la preparación de una composición pesticida de desprendimiento lento, caracterizado porque comprende incorporar un compuesto volátil que contiene fósforo orgánico, como ingrediente activo, en un soporte, consistente en un sistema polímero heterogéneo que tiene al menos dos fases polímeras, teniendo una fase un parámetro de solubilidad de 8,7 has-

25
73-11-70

- 28 -

385582



16 NOV

ta e incluyendo $12,0 \text{ cal}^{0,5}/\text{cc}^{0,5}$, y teniendo la otra fase un parámetro de solubilidad menor que 8,7 ó mayor que $12,0 \text{ cal}^{0,5}/\text{cc}^{0,5}$.

5 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el soporte es una mezcla de al menos dos polímeros, teniendo al menos un polímero un parámetro de solubilidad de 8,7 hasta e incluyendo $12,0 \text{ cal}^{0,5}/\text{cc}^{0,5}$, y teniendo al menos otro polímero un parámetro de solubilidad menor que 8,7 ó mayor que $12,0$
10 $\text{cal}^{0,5}/\text{cc}^{0,5}$, como soporte.

3.- Un procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque los polímeros son polímeros termoplásticos.

15 4.- Un procedimiento según las reivindicaciones 2 y 3, caracterizado porque el polímero que tiene un parámetro de solubilidad de 8,7 hasta e incluyendo $12,0 \text{ cal}^{0,5}/\text{cc}^{0,5}$, pertenece al grupo que consta de poliestireno, policarbonato, poli(metacrilato de metilo), poli(cloruro de vinilo), acetato de celulosa y poli(ace-
20 tato de vinilo).

5.- Un procedimiento según las reivindicaciones 2 y 3, caracterizado porque un segundo polímero, que tiene un parámetro de solubilidad menor que 8,7 $\text{cal}^{0,5}/\text{cc}^{0,5}$ pertenece al grupo que consta de polietileno, polibutadieno, poliisopreno, caucho ciclado, poliiso

25

13-11-70



buteno, caucho de etileno-propileno-dieno, copolímero de etileno-acetato de vinilo y caucho de estireno-butadieno.

5 6.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el soporte es una mezcla de poliestireno y polibutadieno.

7.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el soporte es una mezcla de policarbonato y copolímero de etileno-acetato de vinilo.

10 8.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el soporte es una mezcla de poliestireno y copolímero de etileno-acetato de vinilo.

15 9.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el soporte es una mezcla de poli(metacrilato de metilo) y copolímero de etileno-acetato de vinilo.

20 10.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el soporte es una mezcla de poli(cloruro de vinilo) y copolímero de etileno-acetato de vinilo.

25 11.- Un procedimiento según las reivindicaciones 2 a 10, caracterizado porque la proporción entre la cantidad de polímero que tiene un parámetro de solubilidad de 8,7 hasta e incluyendo 12,0 $\text{cal}^{0,5}/\text{cc}^{0,5}$, y la

13-11-70

- 30 -

385582

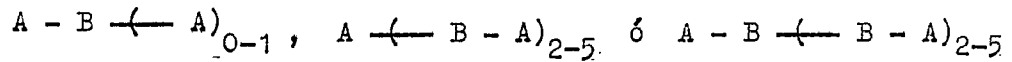


cantidad de polímero con un parámetro de solubilidad menor que 8,7 ó mayor que 12,0 cal^{0,5}/cc^{0,5}, varía de 1:9 a 9:1.

5 12.- Un procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque dicha proporción varía de 1:4 a 4:1.

13.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el soporte es un copolímero de bloque que tiene la fórmula general:

10



15

donde ambas A son bloques polímeros, similares o distintos, de un hidrocarburo aromático mono-sustituído con alqueno, B es un bloque polímero de un hidrocarburo diénico conjugado, y dos bloques polímeros B adyacentes cualesquiera son considerados como un solo bloque B, teniendo cada bloque B un peso molecular medio comprendido entre 40.000 y 500.000, estando comprendida la cantidad de A entre 10 y 65% en peso del copolímero de bloque total.

20

14.- Un procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque los bloques polímeros A tienen un peso molecular medio de 5.000 a 40.000, y el bloque polímero B tiene un peso molecular medio de 40.000 a 200.000; estando comprendida la cantidad de A

25

13-11-70

- 31 -

385582



entre 10 y 50% en peso del copolímero de bloque total.

15.- Un procedimiento según la reivindicación 13 ó 14, caracterizado porque el bloque polímero B tiene un peso molecular medio de 50.000 a 125.000.

5 16.- Un procedimiento según las reivindicaciones 13 a 15, caracterizado porque el copolímero de bloque que tiene la configuración A-B-A.

10 17.- Un procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque el copolímero de bloque A-B-A es poliestireno-polibutadieno-poliestireno.

15 18.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 13-17, caracterizado porque el soporte es una mezcla de un copolímero de bloque según se ha definido en las reivindicaciones 13-17, y de copolímero de etileno-acetato de vinilo, poliestireno, polietileno, poli(cloruro de vinilo) o poliestileno clorado.

20 19.- Un procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado porque el soporte es una mezcla de copolímero de bloque de poliestireno-polibutadieno-poliestireno, y de copolímero de etileno-acetato de vinilo.

25 20.- Un procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado porque el soporte es una mezcla de copolímero de bloque de poliestireno-polibutadieno-poliestireno, y de poliestireno.

13-11-70



21.- Un procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado porque el soporte es una mezcla de copolímero de bloque de poliestireno-polibutadieno-poliestireno, y de polietileno.

5 22.- Un procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado porque el soporte es una mezcla de copolímero de bloque de poliestireno-polibutadieno-poliestireno, y de poli(cloruro de vinilo) o polietileno clorado.

10 23.- Un procedimiento según la reivindicación 18 ó 22, caracterizado porque la proporción entre la cantidad de copolímero de bloque y la cantidad de polímero adicional varía entre 1:9 y 9:1.

15 24.- Un procedimiento según la reivindicación 23, caracterizado porque la proporción varía entre 1:3 y 3:1.

20 25.- Un procedimiento según la reivindicación 18 ó 19, caracterizado porque el acetato de vinilo constituye de 10 a 75% en peso, preferiblemente de 15 a 60% en peso, basado en el copolímero de etileno-acetato de vinilo.

25 26.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el soporte contiene como ingrediente adicional una carga, un aceite, un tinte, un antioxidante, un estabilizan-

13-11-70



te, un plastificante, un perfume o un desodorante.

27.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el compuesto volátil que contiene fósforo orgánico es fosfato de dimetil-2,2-diclorovinilo.

28.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la cantidad de fosfato de dimetil-2,2-diclorovinilo está comprendida entre 5 y 75% en peso de la composición total.

29.- Un procedimiento según la reivindicación 28, caracterizado porque la cantidad de fosfato de dimetil-2,2-diclorovinilo está comprendida entre 10 y 35% en peso de la composición total.

30.- Un procedimiento para la preparación de una composición pesticida de desprendimiento lento.

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

Esta Memoria consta de treinta y cuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

20

Madrid,

P.A.

Arturo
Firma del inventor

16 MAR 1970

13-11-70 RLM

385582