



PATENTE DE INVENCION

Ref: ICI Case PP 22524 SPAIN.

388312

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C07</u> <u>A01</u>
SUBCLASE <u>F</u> <u>N</u>

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la preparaci3n de una
composici3n pesticida.

=====

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, re-
sidente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.
W.1., Inglaterra.

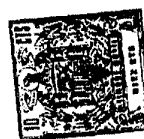
=====

El presente invento se refiere a un procedimien-
to para preparar composiciones pesticidas y m1s particu-
larmente, composiciones pesticidas 1tiles para aplicacio-
nes a vol1menes sumamente bajos.

5. Es bien conocido el empleo de materiales li-

388312

- 2 -



quidos diluyentes en composiciones pesticidas. A fin de ser efectivo, estos materiales diluyentes deben ser completamente miscibles con el ingrediente activo pesticida y sobre unas proporciones dentro de un amplio margen.

5. En el caso de pesticidas organo-fosfóricos los diluyentes empleados se caracterizan porque son hidrocarburos aromáticos insaturados ó compuestos orgánicos que llevan sustituyentes tales como átomos de halógeno, grupos hidroxil ó grupos éster.

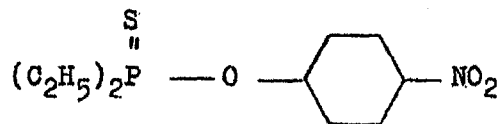
10. En las composiciones de volumen sumamente bajo en el sistema diluyente es la fracción de nafta aromática pesada del petroleo. Aún cuando posee características adecuadas como material diluyente para muchos pesticidas organo-fosfóricos, su empleo da frecuentemente origen a efectos fitotóxicos en la vegetación tratada con las composiciones de volumen sumamente bajo.

15. Los materiales diluyentes que comprenden una mayor proporción de hidrocarburos alifáticos saturados no han sido descritos previamente ó empleados en composiciones de pesticidas organo-fosfóricos. Esto es debido a que los conocedores de la materia consideraban que los compuestos organo-fosfóricos no eran solubles ó miscibles con tales diluyentes en las proporciones adecuadas para la producción de composiciones pesticidas, y particularmente para aquellas que debían ser empleadas en aplicaciones sumamente bajas.

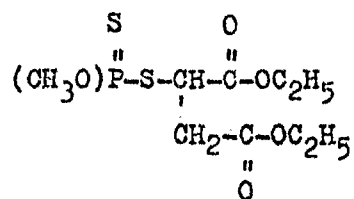
20. Así, por ejemplo, los siguientes compuestos insecticidas organo-fosfóricos bien conocidos, que representan una diversidad de tipos químicos, han sido encontrados de solubilidad insuficiente ó miscibilidad con un hidrocarburo
- 25.
- 30.



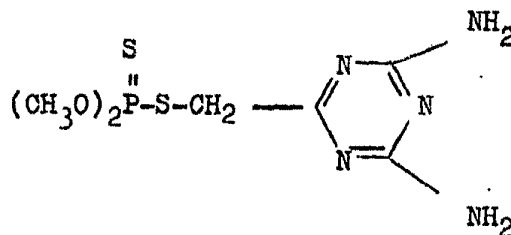
ro alifático principalmente saturado que es, en otros respectos, adecuado para material diluyente en composiciones pesticidas.



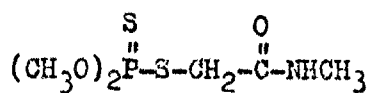
Parathion *



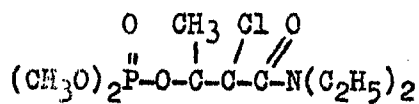
malathion



menazon *



dimetoato



fosfemidon *

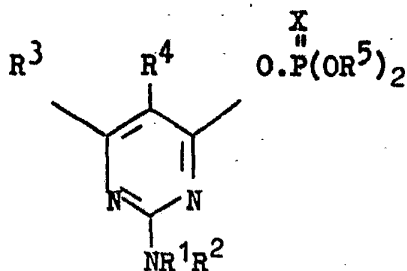
* Nombres comunes.

388312

- 4 -

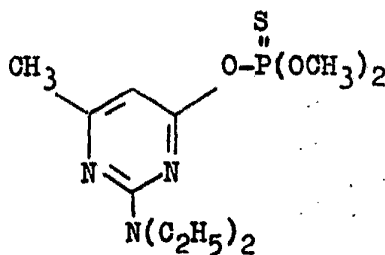


En la patente británica Nº 1.019.227 se describe y reivindican derivados de pirimidina de la fórmula:



5. en la cual R^1 , R^2 y R^5 , que pueden ser iguales ó distintos, significan radicales alquilo y alqueno de hasta 6 átomos de carbono, ó en donde R^1 y R^2 juntamente con el átomo de nitrógeno adyacente forman un radical heterocíclico, en tanto que R^3 y R^4 significan hidrógeno y los radicales alquilo y alqueno de hasta 6 átomos de carbono, X significa los átomos de oxígeno ó azufre. Es
10. tos derivados de pirimidina tienen propiedades insecticidas y fungicidas.

- Así también, la patente británica Nº 1.204.552 describe un nuevo derivado de pirimidina; es decir: O(2-dietilamino-4-metil-6-pirimidinil)O,O-dimetilfosforiato. Este compuesto tiene la fórmula:
- 15.

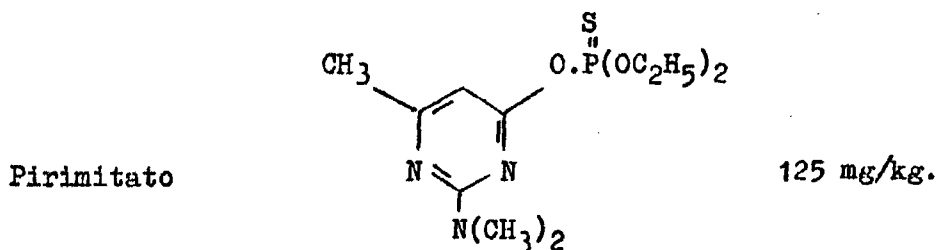
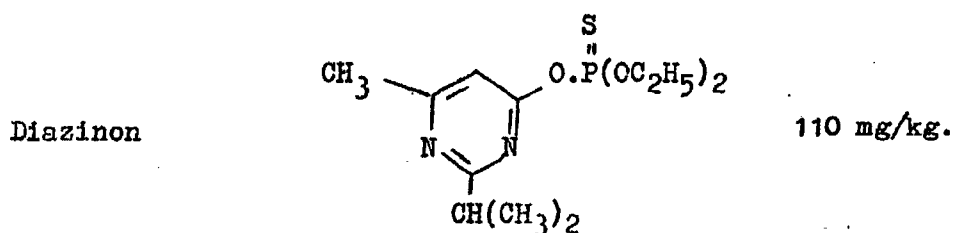


Este compuesto es también conocido con el nombre común de pirimifos-metilo, y se distingue de otros compuestos de la fórmula general descrita en la patente bri

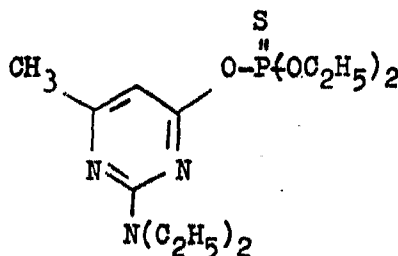


- tánica N^o 1.019.227 por una toxicidad oral notablemente baja en los mamíferos. Tiene un L.D. 50 oral agudo para las ratas hembras de 2,250 mg/kg; lo cual constituye un orden de magnitud tóxica menor que otro derivado de pirimidina muy similares. Por vía de ejemplo, las toxicidades de dos insecticidas conocidos con estructura química similar se dan a continuación:

Nombre común	Estructura	oral agudo en ratas
--------------	------------	---------------------



10. Asimismo la patente británica N^o 1.205.000 describe otro derivado novedoso de pirimidina; es decir. O(2-tietilamino-4-metil-6-pirimidinil)O,O-dietil-fosforotioato. Este compuesto tiene la fórmula:

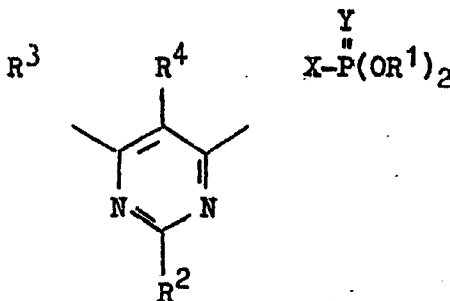




Este compuesto se conoce bajo el nombre común pirimifos-etilo, y es extraordinariamente útil en el control de plagas ocasionadas por insectos.

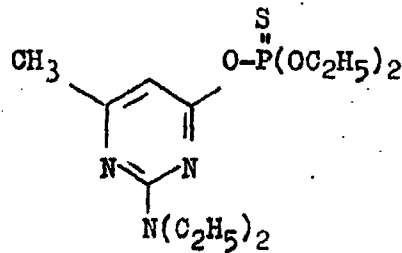
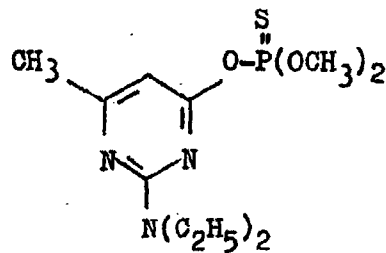
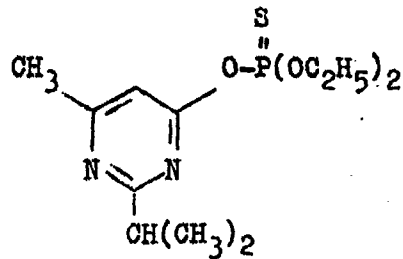
5. Contrariamente a lo esperado en vista de la supuesta invisibilidad de los compuestos órgano-fosfóricos, se ha encontrado sorprendentemente que éstos y otros derivados de pirimidina que contienen fósforo son miscibles en todas proporciones con ciertos diluyentes de hidrocarburo que comprenden una gran proporción de hidrocarburos alifáticos saturados.
- 10.

Por lo tanto el presente invento provee composiciones pesticidas que comprenden un derivado de pirimidina que tiene la fórmula general:



15. en la cual R^1 es un grupo alquilo; R^2 es un grupo alquilo, alquiltio, amino, monoalquilamino ó di-alquilamino; R^3 y R^4 son hidrógeno, átomos de halógeno ó grupos alquilo; X e Y son átomos de oxígeno ó azufre; y que comprende un diluyente hidrocarburo que incluye una gran proporción de hidrocarburos alifáticos saturados.

20. Según un aspecto preferido del presente invento, se proporciona una composición pesticida que comprende al menos uno de los derivados de pirimidina que tienen la fórmula:



y un diluyente hidrocarburo que comprende una gran proporción de hidrocarburos alifáticos saturados.

5. Un diluyente preferido para estos fines es un aceite mineral que comprende menos del 15 % en peso de hidrocarburos aromáticos y alifáticos insaturados, por ejemplo aceite Mineral "A".

10. Conforme a un aspecto preferido del invento, se provee por lo tanto una composición tal como la descrita en la cual el diluyente es un aceite mineral que comprende menos del 15 % en peso de hidrocarburos aromáticos y alifáticos insaturados.

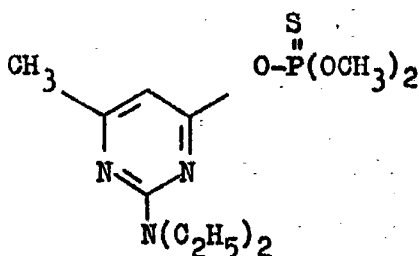
388312



- 8 -

- Otro diluyente igualmente preferido para ser empleado en las composiciones del invento lo constituye una mezcla de hidrocarburo que comprende hasta 1,5 % en peso de hidrocarburos aromáticos y alifáticos insaturados, y al menos 98,5 % en peso de hidrocarburos alifáticos saturados.
- 5.

- Conforme a otro aspecto preferido del invento, se provee por lo tanto composiciones pesticidas que comprenden como ingrediente activo el derivado de pirimidina O(2-dietil-amino-4-metil-6-pirimidinil)-O,O-dimetilfosforotioato, que tiene la fórmula:
- 10.



- y como diluyente, una mezcla de hidrocarburos que comprende hasta 1,5 % en peso de hidrocarburos aromáticos y alifáticos insaturados, y al menos 98,5 % en peso de hidrocarburos alifáticos saturados.
- 15.

Un diluyente particularmente útil es aquel en donde los hidrocarburos alifáticos saturados contienen entre 9 y 11 átomos de carbono.

- Conforme a un aspecto ulterior, el invento provee por lo tanto composiciones pesticidas como las definidas y en donde los hidrocarburos alifáticos saturados contienen entre 9 y 11 átomos de carbono.
- 20.

Un diluyente hidrocarburo específico útil en las



composiciones del invento es aquel que tiene la siguiente composición:

	<u>Peso %</u>
5. C ₉ saturados *	11,8
C ₁₀ saturados	55,6
C ₁₁ saturados	31,3
aromáticos y olefinas	<u>1,3</u>
	100,0 %

10. Tiene el nombre "ISOPAR" G ("ISOPAR" es una marca registrada).

* El término "saturados" usado anteriormente implica ca hidrocarburos alifáticos saturados.

15. Además del ingrediente activo pesticida ó los ingredientes de esta índole y el material diluyente, pueden también incluirse otros materiales en las composiciones del invento a fin de adaptarlas a los propósitos particulares para los cuales deban ser empleados.

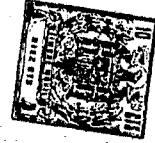
20. Estos materiales adicionales incluyen, por ejemplo, éteres de polioxialquilenoglicol del tipo empleado en los fluidos para frenos hidráulicos y que se ha encontrado que ejercen un efecto útil colaborando en la mezcla del ingrediente activo y el modificar la viscosidad de la composición.

25. Otros aditivos útiles son aquellos que colaboran en la adhesión del pesticida a una superficie sobre la cual se los deposita, y aumentan la persistencia del depósito, e incluyen por ejemplo, aceite de castor y polibuteno.

30. Las composiciones también comprenden un agente para estabilizarla, por ejemplo un compuesto epoxi tal como

388312

- 10 -



epiclorhidrina ó 2,3-epoxipropanol.

La composición de volumen súmamente bajo se define a los fines del invento como una que se aplica sin dilución ulterior y que el volumen total aplicado no es superior a 4,5 litros por superficie de 4050 metros cuadrados.

5.

10.

15.

20.

25.

30.

Tales composiciones se aplican comúnmente a vegetación, bajo la forma de gotículas aspersadas que pueden ser producidas mediante el empleo de un equipo de aspersión convencional. La aplicación puede realizarse convenientemente desde equipos de aspersión ubicados próximos al area que debe ser cubierta, por ejemplo desde equipos de aspersión que atraviesan el area que debe ser tratada y vinculados a medios de transporte que se encuentran en contacto con el suelo, por ejemplo, manualmente transportados por un operario aspersor, ó por un vehículo a motor. Las composiciones de volumen súmamente bajo resultan particularmente útiles y ventajosamente aplicadas, no obstante, desde equipos de aspersión que se encuentran ubicados a medios de transporte aéreos, por ejemplo un aeroplano ó helicóptero. Cuando se desea aspersar superficies tales como, por ejemplo campos de arroz, lagos ó ríos, ó las riberas de los lagos ó ríos, un medio de transporte apropiado para agua puede emplearse, por ejemplo un bote ó vehículo similar.

Las composiciones de volumen súmamente bajo comprenden un ingrediente pesticida que usualmente incluye como diluyente una nafta aromática pesada; alternativamente, pueden no incluir diluyente alguno. Tales composiciones de volumen súmamente bajo tienen muchas desventajas cuando son empleadas. Son con frecuencia fitotóxicas,



es decir, producen daño en las plantas sobre las cuales se han encontrado las plagas que deben controlarse. Este daño afecta el crecimiento de las plantas de manera desventajosa, y si las plantas se cultivan para alimento, ó productos de fibra, el rendimiento final del alimento ó los productos de fibra resulta pequeño.

5. Se ha encontrado sorprendentemente que el daño fitotóxico no ocurre cuando se emplea composiciones de volumen sumamente bajo que comprenden un hidrocarburo diluyente que incluye un total no superior al 1,5 % de hidrocarburos aromáticos y alifáticos insaturados y al menos 98,5 % de hidrocarburos alifáticos saturados.

10. Otra desventaja con las composiciones de volumen sumamente bajo conocidas y a las cuales se ha referido específicamente más arriba, y en particular aquellas que no comprenden un diluyente ó solamente una pequeña proporción de un diluyente, surge del cambio en la viscosidad de la composición con la temperatura, es decir, a medida que la temperatura aumenta la viscosidad decrece, y esto afecta el tamaño de las gotículas aspersadas, de manera que no puede obtenerse un cubrimiento de aspersión ventajoso. Tales cambios de temperatura se encuentran frecuentemente durante una operación de aspersión. A fin de contrarrestar esto, el operador tiene que modificar la composición agregando sea un diluyente ó un ingrediente pesticida hasta que la correcta viscosidad se ha logrado para la producción del tamaño más ventajoso de gotícula aspersada a la temperatura ambiente. Esto aumenta notablemente el costo y complejidad de la operación de aspersión.

15.

20.

25.

30.

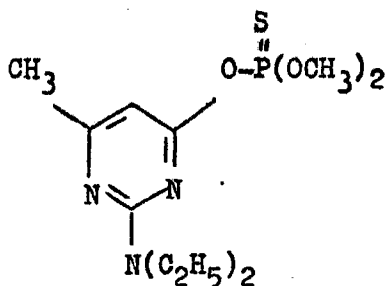
388312

- 12 -



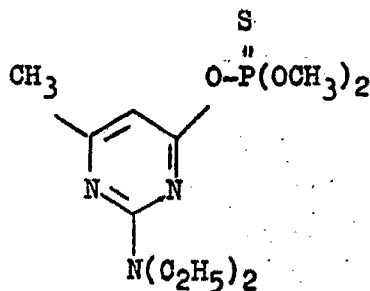
5. Se ha encontrado sorprendentemente que el tamaño de las gotículas aspersadas producidas por las composiciones de este invento no cambian marcadamente con los cambios en la temperatura ambiente, y por lo tanto la necesidad del operador de modificar las composiciones una vez que han sido formuladas resulta superada.

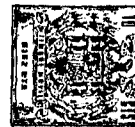
10. Las composiciones del invento puede comprender entre 1 % y 99 % en peso, pero más comúnmente entre 2 y 95 % en peso del derivado de pirimidina que tiene la fórmula:



Un orden preferido de composición se halla comprendido entre el 4 % al 80 % en peso del ingrediente activo.

15. Debe entenderse que las composiciones pesticidas de este invento pueden comprender además del derivado de pirimidina que tiene la fórmula





uno ó más compuestos con actividad biológica.

El invento queda ilustrado pero no limitado por los siguientes ejemplos, en los cuales se hace referencia al derivado de pirimidina que lleva el nombre común de pirimifos-metilo.

5.

EJEMPLO 1

Este ejemplo ilustra una composición pesticida adecuada para aplicación a volumen súmamente bajo. Los ingredientes que se indican a continuación se mezclan en la proporción mencionada para preparar la composición.

10.

	<u>Peso %</u>
Pirimifos-metilo	5
"ISOPAR" G ("ISOPAR es una marca registrada)	<u>95</u> 100 %

15.

EJEMPLO 2

Este ejemplo ilustra una composición pesticida apropiada para aplicación a volumen súmamente bajo, preparada de la misma manera que en el ejemplo 1.

20.

	<u>Peso %</u>
Pirimifos-metilo	50
"ISOPAR" G ("ISOPAR" es una marca registrada)	<u>50</u> 100 %

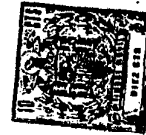
25.

EJEMPLO 3

Este ejemplo ilustra una composición pesticida apropiada para aplicación a volumen súmamente bajo, preparada como en el Ejemplo 1.

30.

388312



- 14 -

	<u>Peso %</u>
Pirimifos-metilo	75
"ISOPAR" G ("ISOPAR" es una marca registrada)	<u>25</u>
	100 %

5.

EJEMPLO 4

Este ejemplo ilustra una composición pesticida apropiada para aplicación a volumen sumamente bajo, preparada como en el Ejemplo 1.

	<u>Peso %</u>
10. Pirimifos-metilo	50
Epiclorhidrina	2
"ISOPAR" G ("ISOPAR" es una marca registrada)	<u>48</u>
	100 %

15.

EJEMPLO 5

Este ejemplo ilustra una composición pesticida apropiada para aplicación a volumen sumamente bajo, preparada como en el Ejemplo 1.

	<u>Peso %</u>
20. Pirimifos-metilo	50
"ISOPAR" G ("ISOPAR" es una marca registrada)	25
Aceite de Castor	<u>25</u>
	100 %

25.

EJEMPLO 6

Este ejemplo ilustra una composición pesticida apropiada para aplicación a volumen sumamente bajo, preparada como en el Ejemplo 1.



	<u>Peso %</u>
Pirimifos-metilo	50
Aceite Mineral "A"	45
"HIVIS" polibuteno ("HIVIS" es una marca registrada)	<u>5</u>
	100 %

EJEMPLO 7

Este ejemplo ilustra una composición pesticida apropiada para aplicación a volumen súmamente bajo preparada como en el Ejemplo 1.

	<u>Peso %</u>
Pirimifos-metilo	50
"ISOPAR" G ("ISOPAR" es una marca registrada)	40
Fluido para frenos hidráulicos "CASTRALIC" ("CASTRALIC" es una marca registrada)	<u>10</u>
	100 %

EJEMPLO 8

Este ejemplo ilustra la mejora en el rendimiento insecticida de una composición del presente invento, comparada con una composición del mismo ingrediente activo en un solvente aromático.

La composición del Ejemplo 4 fué comparada con una correspondiente composición de pirimifos-metilo en "AROMASOL" T ("AROMASOL" es una marca registrada). Ambas composiciones contenían 50 % en peso del ingrediente activo. Plantas de repollo de seis semanas a las cuales se les había quitado los nudos, se rociaron con la composición bajo ensayo empleando un aspersor de volumen súmamente ba-

388312



- 16 -

- jo "TURBAIR" ("TURBAIR" es una marca registrada). Se cortaron luego discos de las hojas y se colocaron en placas Petri estériles. Se colocaron diversas especies de insectos en los platos con los discos de hojas y luego en un periodo de tiempo función de la especie, se evaluó la mortalidad de los insectos. Se emplearon nueve ejemplares para cada especie y los resultados obtenidos se expresan en la Tabla I siguiente, como el porcentaje promedio de mortalidad.

T A B L A I

Especie bajo ensayo	Composición diluyente	
	"ISOPAR" G	"AROMASOL" T
Phaedon cochleariae	100 %	36 %
Dysdercus fasciatus	100 %	54 %
Musca doméstica	100 %	11 %
Plutella maculipennis	100 %	54 %

10. Estos resultados demuestran claramente la actividad insecticida superior que se obtiene mediante el empleo de una composición como la del invento.

EJEMPLO 9

15. Se investigó la fototoxicidad de las dos composiciones comparadas en el Ejemplo 8, rociando el follaje de plantas de repollo de seis semanas en la manera descrita en el Ejemplo 8. Una semana después se examinaron las plantas para evaluar los daños fitotóxicos.

20. Las hojas de las plantas rociadas con la composición que comprende "AROMASOL" T como diluyente, mostraban



un daño necrótico y las plantas se estaban marchitando, tanto que las plantas que habían sido rociadas con la composición, que comprendía "ISOPAR" G se encontraban sa ludables y normales.

5.

N O T A

10. Descrita suficientemente la naturaleza del inven-
to así como la manera de realizarlo en la práctica, debe
hacerse constar que las disposiciones anteriormente indi-
cadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cu
anto no alteren su principio fundamental. También se hace cons
tar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente
presentada en Inglaterra, con el nº 7389/70 de 16 de Febre
15. ro de 1970, acciéndose por lo tanto a los beneficios que
conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo
que constituye la esencia del referido invento y por lo que
se solicita Patente de Invención por 20 años en España so-
bre: PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION
20. PESTICIDA; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la preparación de una com-
posición pesticida, caracterizado porque comprende una pri
mera etapa en que se trata una mezcla de 2-dietilamino-4-hi
droxi-6-metilpirimidina y un disolvente no reactivo con di
25. metilfosforocloridotionato en presencia de una base, que
puede ser una amina terciaria o un carbonato de metal alca
lino, a una temperatura entre 10 y 100^oC, una segunda etapa
donde se separa de la mezcla resultante el producto 0,0-di
metil-0,2-dietilamino-4-metilpirimidina-6-fosforoticoato, y
30. una tercera etapa en donde se mezcla dicho producto con un

ME

388312



- 18 -

disolvente de hidrocarburo líquido que consiste principalmente de hidrocarburos alifáticos saturados.

- 2.- Procedimiento para la preparación de una composición pesticida, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.
- 5.

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

JUN. 1973
Madrid,

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GOMEZ ACEBO Y MOJER
p. p. Firmados L. García Fernández

ME