

405771

11



1972

COSE 220/06, COS 7/12 Int. Cl. 2: COSE // PDIN

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

de una Patente de Invención a nombre de:

HYDROPHILICS INTERNATIONAL, INC., una Cor-

poración del Estado de Delaware, de nacio-

nalidad norteamericana, domiciliada en 200

Park Avenue, NEW YORK, New York, USA; por :

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN

COPOLIMERO DERIVADO DE UNA MEZCLA DE MONO-

MEROS".

Hay muchos casos en los que se desea suministrar un compuesto químico en un lugar durante un periodo prolongado.

Sin embargo, si el compuesto es aplicado al lugar en forma pura

o en presencia de uno de los soportes o vehículos convenciona-

5 les, normalmente sólo estará presente durante un corto espacio

de tiempo antes de que las condiciones ambientales lo dispersen

o, si ha de tener lugar cualquier acción prolongada, ha de es-

tar presente inicialmente en cantidades tan grandes que la dis-

persión por las condiciones ambientales necesite un largo tiempo.

10 Por ejemplo, compuestos químicos agrícolas finos son

aplicados generalmente por pulverización en la forma de una dis-

persión acuosa o por espolvoreo sobre plantas o la tierra que

405771



rodea a las plantas. El resultado de estos métodos es que si se aplica suficiente cantidad de compuesto activo para que esté presente durante un largo periodo de tiempo, una parte sustancial del compuesto químico suministrado será arrastrada, durante este tiempo, por las condiciones ambientales, por ejemplo el viento, la lluvia y las aguas superficiales, y otra parte puede ser degradada por la acción de la luz del sol. Los productos químicos finos actúan como contaminantes en la mayor parte de los casos, igual que sus productos de degradación, y los métodos convencionales de aplicación tienden a dar como resultado la utilización de cantidades mucho mayores que las que en realidad se requieren para el efecto activo deseado.

Similarmente, es deseable que se haga posible aplicar compuestos químicos medicinales finos, tales como compuestos químicos que tengan sobre la piel un efecto medicinal, incluyendo un efecto cosmético, de manera tal que la liberación de los compuestos químicos desde la composición en la que son aplicados se efectúa de una manera gradual y controlada.

Un intento anterior de reducir las pérdidas de compuestos químicos finos en agricultura y en cualquier sector implica aplicarlos en la forma de gránulos, o aplicarlos en la forma de cápsulas, estando encapsulados los compuestos químicos dentro del material polímero. Otra propuesta (en la patente de los Estados Unidos número 2.652.322) ha implicado la aplicación de los compuestos químicos finos en presencia de un acrilato de hidroxialcoholo y otra propuesta ha implicado la utilización de copolímeros de ácido acrílico y acrilato como soporte o vehículo. Sin embargo, ninguna de estas propuestas es demasiado satisfacto-

405771



ria dado que el compuesto químico fino es liberado usualmente de la película depositada con una velocidad incontrolable y bastante rápida.

5 Ha sido el objeto de los solicitantes desarrollar nuevos materiales polímeros que tengan valor particular para la formulación de soportes o vehículos que den como resultado una liberación prolongada de compuestos químicos soportados por los vehículos, por ejemplo compuestos químicos agrícolas finos, y un objeto adicional ha sido la creación de composiciones que comprendan compuestos químicos agrícolas finos y un vehículo que sea tal que permita liberación prolongada de los compuestos químicos finos, y otro objeto más ha sido la creación de métodos agrícolas en los cuales compuestos químicos finos sean liberados gradualmente.

15 Los nuevos copolímeros de acuerdo con el invento son solubles en agua y se derivan de una mezcla de monómeros que comprende 20 a 60 partes de ácido acrílico o ácido metacrílico, 20 a 70 partes de acrilato o metacrilato de alcohol inferior, y 5 a 20 partes de un monómero plastificante, y están al menos parcialmente neutralizados. En esta memoria descriptiva todas las partes y porcentajes están en volumen a menos que se especifique otra cosa.

25 La cantidad de ácido en la mezcla de monómeros es usualmente al menos de 25 partes y frecuentemente es al menos de 40 partes, y preferiblemente es de aproximadamente 50 partes (por ejemplo de 48 a 52 partes). La cantidad de acrilato o metacrilato de alcohol inferior es usualmente de al menos 25 partes y frecuentemente es menor de 50 partes.



1972

405771

Un copolímero particularmente preferido comprende 40 a 60 partes, preferiblemente alrededor de 50 partes, de ácido acrílico o ácido metacrílico, 25 a 50 partes, preferiblemente 25 a 35 partes, de acrilato o metacrilato de alcohol y 5 a 20 partes, preferiblemente 10 a 15 partes, de un monómero plastificante, y está al menos parcialmente neutralizado.

El acrilato o metacrilato de alcohol es usualmente acrilato o metacrilato de metilo, del modo más preferible metacrilato de metilo. El ácido es usualmente ácido acrílico. El monómero plastificante es preferiblemente un éster de cadena larga (que tiene por ejemplo de 8 a 18 átomos de carbono en la cadena) de ácido acrílico o ácido metacrílico, siendo usualmente un éster alcohólico de, preferiblemente, ácido acrílico. Un éster preferido es acrilato de etil-hexilo. Otros incluyen acrilato o metacrilato de laurilo, acrilato o metacrilato de estearilo y materiales similares.

El copolímero puede derivarse de una mezcla de monómeros que contenga otros monómeros, aunque usualmente dichos otros monómeros no constituyen una proporción principal de la mezcla. Preferiblemente, dichos otros monómeros están presentes sólo en pequeñas cantidades, por ejemplo menores de 10 partes. Un ejemplo de otro monómero apropiado es un monómero de reticulación, es decir un monómero que dé lugar a reticulación dentro del copolímero. Monómeros de reticulación que pueden ser utilizados incluyen dimetilacrilato de glicol y otros diacrilatos o dimetilacrilatos, metacrilato de alilo y divinilbenceno. La cantidad de monómero de reticulación es generalmente de 0,05 a 5 partes por cada 100 partes de copolímero.

405771



Los copolímeros del invento pueden tener alto peso molecular, por ejemplo más de 1.000.000, y frecuentemente más de 2.000.000, o incluso del orden de 4.000.000 o más. Dicho alto peso molecular puede ser determinado con la mayor facilidad midiendo la viscosidad intrínseca, y estos copolímeros de alto peso molecular tienen una viscosidad intrínseca en metiletilcetona, a 25°C, de 2,5 o más. Sin embargo, para algunas aplicaciones, pueden utilizarse polímeros con una viscosidad intrínseca tan baja como 0,6 o menos.

Los copolímeros pueden ser preparados por cualquier método conveniente, por ejemplo polimerización en emulsión, suspensión o solución, pero el modo más satisfactorio de preparar los copolímeros es mediante copolimerización en masa. Esto proporciona un alto peso molecular. La polimerización en masa se puede llevar a cabo a una temperatura de 40 a 60°C, preferiblemente de 45 a 55°C, usualmente en presencia de un catalizador apropiado tal como un peróxido, por ejemplo peróxido de benzoilo o peróxido de laurilo, o un compuesto azoico, siendo el catalizador preferido α , α' -azodiisobutironitrilo. La polimerización puede ser catalizada también por radiación con ultravioletas. Cuando se añade catalizador la cantidad puede ser de 0,01 a 0,12% en peso basado en el peso total de monómeros, siendo la cantidad preferida de 0,03 a 0,05%. La polimerización puede realizarse en una celda de colada.

Si se desea, puede incluirse en la mezcla de reacción un agente de terminación de cadena o regulador con el fin de controlar el peso molecular. Un agente regulador apropiado es dodecantiol.

405771



Los copolímeros del invento son solubles en agua como resultado de haberse neutralizado al menos algunos de los grupos ácidos con una base apropiada. Los correspondientes compuestos en que todos los grupos ácidos se encuentran en la forma ácida son usualmente insolubles en agua. Los copolímeros parcial o completamente neutralizados pueden ser aislados, por ejemplo, en forma de sales sólidas o en forma de soluciones acuosas.

Una ventaja particular de los copolímeros del invento consiste en que, además de que alguno de ellos son capaces de proporcionar muy buena liberación prolongada de compuestos químicos que han sido formulados con ellos, es posible con facilidad hacer variar las propiedades de un copolímero bien sea durante su producción bien sea después de su producción. Así, durante su producción, las propiedades de un copolímero pueden ser hechas variar seleccionando apropiadamente los monómeros de partida, y en particular la cantidad de ácido, de agente de reticulación y de agente de terminación de cadena, si está presente. Sin embargo, es más importante la posibilidad de modificar las propiedades del copolímero después de su formación. Así, la velocidad de liberación de compuestos químicos desde una película del copolímero que los soporta puede ser regulada en estrechos márgenes por selección apropiada del agente neutralizador y de la cantidad de agente neutralizador. Así, para cualquier copolímero particular, el polímero es máximamente hidrófilo, y por lo tanto máximamente capaz de liberar rápidamente los compuestos químicos soportados por él, si todos los grupos ácidos están neutralizados por una base monovalente. Con el fin de controlar la velocidad de liberación se prefiere con frecuencia por lo tanto



405771

que sólo sea neutralizada una proporción de los grupos ácidos, por ejemplo entre 25 y 90%, con frecuencia 25 a 75%, de los grupos ácidos.

Un modo particularmente preferido de modificar las propiedades del copolímero ácido consiste en neutralizarlo completa o parcialmente con cationes orgánicos o inorgánicos multivalentes, usualmente divalentes. La utilización de una base multivalente da como resultado una forma de reticulación que se produce entre los grupos ácidos. Por ejemplo, en lugar de utilizar una base monovalente, tal como un metal alcalino o etanolamina, pueden formarse sales con metales tales como zinc y cobre. El modo más satisfactorio de formar estas sales consiste en hacer reaccionar el copolímero ácido con un compuesto de zinc y amonio, cobre y amonio, o compuesto similar. Un ejemplo de una base divalente orgánica apropiada es etiléndiamina o etilénimina.

El copolímero plastificado internamente del invento puede adicionalmente ser plastificado externamente formulándolo con plastificantes convencionales tales como ftalato de dioctilo, ftalato de dibutilo o sebacatos.

Un compuesto químico susceptible de ser liberado puede ser liberado a una velocidad controlada en un lugar seleccionado si es aplicado al lugar en la forma de una composición con uno de los copolímeros parcial o completamente neutralizados que se han descrito. Los copolímeros pueden ser neutralizados con bases monovalentes, pero para muchos usos, por ejemplo cuando la composición se está utilizando en agricultura y cae lluvia, esto puede permitir una liberación demasiado rápida del compuesto químico susceptible de ser liberado. Los copolímeros neutrali-



405771

zados con bases divalentes dan generalmente una liberación más gradual ya que es posible con facilidad formularlos así de manera tal que la película obtenida al secar la solución acuosa de la composición tenga una solubilidad disminuida.

5 Correspondientemente, composiciones preferidas de acuerdo con el invento comprenden un compuesto químico susceptible de ser liberado y un copolímero descrito que está parcial o completamente neutralizado por una base multivalente, tal como se ha descrito. Naturalmente, el compuesto químico susceptible de ser liberado se encuentra adicionalmente a cualquier cantidad de agua y cualquier cantidad de plastificante externo que pueda estar presente en la composición y es un compuesto químico susceptible de ser liberado desde una película que se puede obtener colando y secando una composición acuosa. Estos compuestos químicos susceptibles de ser liberados son usualmente compuestos químicos agrícolas finos, pero pueden ser también compuestos químicos medicinales finos o cualesquiera otros.

10 Las composiciones preferidas son composiciones que contienen compuestos químicos agrícolas finos.

20 Los compuestos químicos agrícolas finos pueden ser definidos como pesticidas, es decir compuestos para reprimir o eliminar el crecimiento de organismos indeseables, por ejemplo los compuestos químicos descritos por diversas expresiones tales como herbicidas, nematocidas, insecticidas, fungicidas, bactericidas y biocidas, y compuestos químicos para regular o favorecer el crecimiento como resultado de la aplicación de cantidades extremadamente pequeñas, por ejemplo los materiales conocidos como hormonas de crecimiento, o agentes nutricios o

405771



nutrientes que contienen elementos traza. El invento, desde luego, no está proyectado para la aplicación de grandes cantidades de fertilizantes a granel convencionales. Ejemplos de compuestos químicos finos apropiados incluyen 4-tiazolil-bencimidazol, etilén-bisditiocarbamato de manganeso, metil-1-(butilcarbamoil) -2-bencimidazol-carbamato, 2,6-diclorotiobenzamida y ácido gibbélico.

Las composiciones preferidas pueden ser formadas formulando un compuesto químico agrícola fino con un soporte o vehículo que incluye o bien el copolímero en estado parcial o completamente neutralizado o bien tanto el copolímero en forma ácida como una cantidad apropiada de una base adecuada. Las composiciones pueden ser sólidas o líquidas. Así, pueden ser soluciones o dispersiones del compuesto agrícola fino en una solución acuosa del polímero neutralizado total o parcialmente. Las composiciones pueden contener ingredientes convencionales tales como agentes humectantes.

Las composiciones agrícolas pueden ser aplicadas por pulverización, inmersión, aplicación con brocha o cualquier otro método de aplicación apropiado, bien sea directamente a plantas, hojas, frutas, semillas, raíces o partes de éstas, bien sea indirectamente por ejemplo a la tierra que rodea a las plantas en crecimiento.

El invento tiene valor particular para la aplicación de herbicidas. La mayor parte de los herbicidas son solubles en agua en diversos grados y son eluidos dentro de la tierra por la acción solubilizante del agua de lluvia o de irrigación. Los herbicidas son frecuentemente también perjudiciales para las

405771



1972

plantas que han de ser protegidas y es máximamente deseable que queden concentrados en la capa superior de la tierra y que no se les permita penetrar hasta una profundidad tal que entran en contacto con las raíces de la planta de cosecha.

5 Se ha encontrado ahora que aplicando el herbicida de acuerdo con el invento puede formarse sobre la capa superior de la tierra una película que retiene el herbicida y reduce considerablemente su lixiviación hacia las capas inferiores de la tierra.

10 Como un corolario, el hecho de que el herbicida quede limitado a una capa más estrecha, hace más segura su utilización para la planta de cosecha, y pueden utilizarse menores cantidades para lograr los mismos resultados.

15 Para esta aplicación se ha encontrado que los copolímeros más apropiados son aquellos que tienen un peso molecular extremadamente alto. Se ha encontrado también que con el fin de obtener los mejores resultados, el copolímero obtenido deberá ser neutralizado de una manera tal que la película obtenida desde su solución acuosa tenga una solubilidad muy reducida al efectuar el secado. Un complejo de zinc-amonio o bases similares son muy satisfactorias.

20 Se ha encontrado generalmente que los mejores resultados se obtienen en métodos agrícolas en los que el copolímero es uno de los copolímeros de peso molecular muy elevado arriba descritos, por ejemplo formados por polimerización en masa. Resulta manifiesto que el peso molecular alto proporciona a la película formada a partir de la solución del polímero una buena estabilidad contra la degradación por luz ultravioleta y también



405771

hace al copolímero inherentemente muy hidrófobo. Correspondientemente el copolímero puede, y desde luego debe, contener una gran cantidad de grupos ácidos con el fin de hacerlo suficientemente soluble en agua, y la presencia de esta gran proporción en una estructura hidrófoba hace posible controlar con exactitud el equilibrio entre las propiedades hidrófobas e hidrófilas con el fin de obtener velocidades de liberación óptimas y otras propiedades asimismo óptimas.

El invento está ilustrado en los siguientes ejemplos en los cuales las partes están en volumen a menos que se especifique otra cosa.

Ejemplo 1.

Se formó un copolímero en una celda de colada a partir de una mezcla de 35 partes de metacrilato de metilo, 54 partes de ácido acrílico y 10 partes de acrilato de etil-hexilo y una parte de dodecantiol. A esto se añadieron 500 ppm de α, α' -azodiisobutironitrilo. La polimerización fué controlada entre 45 y 55°C durante un periodo de 24 horas, pero durante las últimas tres horas la temperatura fué aumentada a 80°C. Este copolímero fué denominado copolímero A. Fué triturado a tamaño menor del de malla N° 200.

Ejemplo 2.

Otro copolímero, el copolímero B, fué preparado haciendo reaccionar por el método descrito en el Ejemplo 1 una mezcla de monómeros de 29 partes de ácido acrílico, 60 partes de metacrilato de metilo y 10 partes de acrilato de 2-etil-hexilo y 1 parte de dodecantiol con 500 p.p.m. de α, α' -azodiisobutironitrilo. Luego fué triturada igual que en el Ejemplo 1.



405771

Ejemplo 3.

Una solución acuosa al 2,5% de copolímero A fué preparada mezclando, vigorosamente, el polímero en forma de polvo con agua y añadiendo suficiente cantidad de hidróxido de sodio para neutralizar 36% de los grupos carboxílicos (copolímero A de sodio). Suficiente cantidad de polvo de 2,6-diclorotio benzamida fué dispersada en el copolímero A de sodio para obtener una proporción de herbicida a polímero de 16:100.

Una cantidad de 2 mililitros de la dispersión fué colada sobre una placa de vidrio que tenía un área de 10 centímetros por x 4 centímetros de modo que se obtuvo una película uniforme y el material fué dejado secarse a la temperatura ambiente. La película fué sumergida luego en agua, dejada secarse durante 24 horas, y sumergida de nuevo. El contenido de material activo en el agua después de cada inmersión fué determinado por espectrofotometría. Fueron necesarias trece inmersiones en total para liberar la totalidad del material activo desde la película polímera cuando el tiempo de inmersión fué de 30 segundos, mientras que sólo se requirieron siete inmersiones con un tiempo de inmersión de 60 segundos. La cantidad de material activo liberado durante cada inmersión fué esencialmente constante.

Ejemplo 4.

Se siguió el mismo método que en el Ejemplo 3 excepto que el material activo empleado fué 4-tiazolilbencimidazol. El material activo fué liberado después de once inmersiones con una duración de 30 segundos o después de siete inmersiones con una duración de 60 segundos.



405771

Ejemplo 5.

Se siguió el mismo método que en el Ejemplo 3 excepto que el material activo era etilen-bisditiocarbamato de manganeso. Se obtuvo un completo agotamiento del material activo después de diez inmersiones de 30 segundos o después de seis
5 inmersiones de 60 segundos.

Ejemplo 6.

El copolímero A fué neutralizado utilizando un complejo de zinc-amonio en una cantidad suficiente para neutralizar 36% de los grupos de ácido carboxílico presentes (copolímero A de zinc). Al secar, la película perdió amoníaco y el
10 zinc produjo reticulación, reduciendo drásticamente la velocidad de liberación. La velocidad de liberación fué disminuida en un grado tal que nada del material activo fué liberado durante cortos tiempos de inmersión.
15

Una mezcla del copolímero A de sodio y el copolímero A de zinc en una proporción de 1:1 fué utilizada de la misma manera que en el Ejemplo 1 con 2,6-diclorotiobenzamida como material activo. Sólo 30% del material activo había sido liberado de la mezcla de copolímero después de doce inmersiones
20 durante 30 segundos. Doce inmersiones con una duración de 60 segundos dieron como resultado la liberación de 45% del material activo, mientras que sólo se requirieron ocho inmersiones para liberar la totalidad del material activo cuando las inmersiones tuvieron una duración de 120 segundos.
25

Ejemplo 7.

Se empleó el mismo método que en el Ejemplo 6, pero empleando 4-tiazolil-bencimidazol como material activo. Se lo-

405771



gró una liberación despreciable empleando inmersiones durante
 30 segundos. Doce inmersiones con una duración de 60 segundos
 dieron como resultado la liberación de 8% del material activo,
 mientras que 20% del material activo fué liberado empleando doce
 5 inmersiones cada una de 120 segundos.

Ejemplo 8.

Se empleó el método del Ejemplo 3 utilizando copolí-
 mero A de zinc en unión con 2,6-diclorotiobenzamida. 90% del
 material activo fué liberado después de una inmersión durante
 10 30 minutos.

Ejemplo 9.

Se siguió el mismo método que en el Ejemplo 3 emplean-
 do copolímero B con 33% de los grupos carboxílicos neutraliza-
 dos con zinc. El material activo empleado fué 2,6-diclorotio-
 15 benzamida. 40% del material activo fué liberado después de una
 inmersión durante 30 minutos, y 95% del material activo fué li-
 berado después de una inmersión durante 60 minutos.

Ejemplo 10.

El copolímero B fué neutralizado completamente con
 20 zinc empleando un complejo de zinc-amonio. El material activo
 empleado siguiendo el método del Ejemplo 3 era 2,6-diclorotio-
 benzamida. Las cantidades de material activo liberadas después
 de tiempos de inmersión controlados fueron las siguientes

	<u>Tiempo de inmersión (minutos)</u>	<u>Material activo liberado (%)</u>
25	30	11
	60	50
	120	72

405771



Ejemplo 11.

Se utilizó copolímero A de sodio en unión con ácido giberélico de la manera descrita en el Ejemplo 3. Aproximadamente 5% del material activo fué liberado durante una inmersión de 60 segundos.

Ejemplo 12.

Se preparó un copolímero empleando 25% de ácido acrílico, 65% de metacrilato de metilo, y acrilato de 2-etil-hexilo por polimerización en emulsión. Este copolímero fué neutralizado parcialmente con hidróxido de sodio y diluido a una concentración de 2,5%. Se añadió una cantidad de 2,6-diclorotiobenzamida a la solución de copolímero y se formó una película tal como se describe en el Ejemplo 3. Después de cuatro inmersiones durante 30 segundos se liberó 25% del material activo, mientras que 60% fué liberado después de cuatro inmersiones durante 60 segundos.

Ejemplo 13.

Plantas de pepino fueron infectadas con oídio y luego fueron tratadas con compuestos químicos agrícolas para vencer la infección. El ingrediente activo empleado fué metil-1-(butil-carbamoil)-2-bencimidazol-carbamato, en uno de los casos solo, y en el otro caso contenido en una cantidad de copolímero A del Ejemplo 1 completamente neutralizado con amoníaco. El ensayo mostró que las mezclas del compuesto químico agrícola con el copolímero hidrófilo eran 10 veces más eficaces que el compuesto químico agrícola solo.

Ejemplo 14.

En un mezclador de paletas en Sigma se colocaron 500 gramos de polvo de copolímero A preparado como en el Ejemplo 1.



405771

Se añadieron 56 gramos de hidróxido de sodio en 40 gramos de agua. Se mezcló durante 6 horas. El polvo obtenido era soluble en agua.

Ejemplo 15.

5 En un mezclador de paletas en Sigma se colocaron 360
gramos de polvo de copolímero A preparado como en el Ejemplo 1.
Se añadieron 30 gramos de óxido de zinc y se mezcló. Separada-
mente, se preparó una mezcla de 38 gramos de óxido de zinc, 68
gramos de carbonato de amonio y 48 gramos de solución de amo-
10 níaco (concentración 28%). Esta segunda mezcla fué añadida con
lentitud a la primera. Después de completar el mezclado, el con-
junto fué triturado en un molino de martillos para formar un pol-
vo fino, denominado producto X.

Ejemplo 16.

15 El polvo obtenido en el Ejemplo 15 fué mezclado con
Methomyl (Lanate) en la proporción de 8 partes de Methomyl por
250 partes del polvo. Esta mezcla fué disuelta luego en agua
para obtener una concentración de 0,08% del agente tóxico.

20 Se llevaron a cabo ensayos pulverizando está solución
sobre plantas de tomate y comparándola con una formulación co-
mercial del mismo agente tóxico en la misma concentración. La
combinación de Lanate y polímero proporcionó todavía una morta-
lidad de 53% de los insectos después de 19 días, mientras que
la formulación comercial de Lanate no proporcionó mortalidad
25 después de este periodo.

Ejemplo 17.

El polvo obtenido en el Ejemplo 15 fué mezclado con metilparathion en la proporción de 12,5 partes de polvo por una

405771



parte de metil-parathion. Plantas de tomate fueron sometidas a pulverización con una solución de esta mezcla que contenía 0,1% del agente tóxico. Se utilizó langosta como insecto de ensayo. Las plantas fueron sometidas a riegos intermitentes, cada uno de 10 mm.

Se efectuó la comparación con una formulación concentrada emulsificable comercial de metil-parathion, utilizando las mismas condiciones y concentraciones.

Después de 45 días y 13 riegos la combinación de polímero y metil-parathion proporcionó una destrucción de 73% de los insectos, mientras que la formulación comercial destruyó sólo 7% de los insectos después de 17 días y 5 riegos.

Ejemplo 18.

En un molino de bolas de laboratorio se mezclaron 10 gramos de copolímero A con una mezcla que comprendía:

$CuCo_3$	2,5 gramos
NH_4OH (28%)	1,5 gramos
$(NH_3)_2CO_3$	3,3 gramos

Después de 3 horas de mezclado se obtuvo un polvo soluble en agua, de color azul.

Ejemplo 19.

El polvo obtenido en el Ejemplo 18 fué mezclado con Maneb en la proporción de 5 partes de polímero por una parte del fungicida. Se preparó una solución de esta mezcla, que contenía 0,5% de Maneb. Con fines comparativos, se utilizó en la misma concentración un preparado comercial de Maneb. El ensayo se efectuó sobre hojas de tomate infectadas con curvularia. Se cortaron discos y se midieron las zonas de inhibición. La combinación de

405771



polímero y fungicida dió una zona de inhibición de 20 mm de diámetro después de 14 días, mientras que la formulación comercial de Maneb dió una zona de inhibición de sólo 3 mm de diámetro después de 4 días.

5 Ejemplo 20.

El polvo obtenido en el Ejemplo 14 fué mezclado con metil-parathion en la proporción de 25 partes de polvo por 2 partes de metil-parathion. A partir de esta mezcla se preparó una solución acuosa que contenía 0,2% de metil-parathion. Se efectuó una comparación con metil-parathion EC comercial en la misma concentración. Se efectuaron ensayos sobre plantas de tomate, utilizando laphygma exigua como insecto de ensayo.

La combinación de polímero y agente tóxico proporcionó todavía 100% de destrucción después de 24 días, mientras que la formulación comercial proporcionó 57% de destrucción después de 5 días y ninguna destrucción después de 8 días.

15 Ejemplo 21.

Se preparó un copolímero repitiendo exactamente el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, excepto que se utilizaron 0,2 partes de dodecantiol. El polvo de copolímero resultante fué transformado luego, de la misma manera, en una sal de zinc en forma de polvo, y utilizando los mismos materiales y cantidades de materiales que se describen en el Ejemplo 15. El producto resultante fué denominado producto Y.

25 Se apreciará que, debido a la cantidad disminuida de dodecantiol, el peso molecular del producto Y es mayor que el peso molecular del producto X.



405771

Ejemplo 22.

Este ejemplo muestra la influencia del peso molecular sobre el rendimiento de polímeros del invento, y comparados con las propiedades del producto X del Ejemplo 15 y del producto Y del Ejemplo 21. En este ejemplo soluciones que contenían diversas cantidades de producto X o de producto Y y que contenían también un herbicida, a saber Atrazine o Cotoran fueron pulverizadas sobre tierra que luego fué irrigada en un grado equivalente a 500 m³/hectárea. Los resultados sobre tierra arenosa están dados en la Tabla 1 y los resultados sobre tierra arcillosa están dados en la Tabla 2. Se observará que la utilización de los productos X e Y, y en particular la utilización del producto de alto peso molecular, es decir el Y, reduce significativamente la profundidad a la que es lixiviado el herbicida. Correspondientemente, el herbicida es mantenido más próximo a la superficie de la tierra y por lo tanto es eficaz contra malas hierbas que arraigan en la superficie pero es ineficaz contra plantas de cosecha que arraigan profundamente.

TABLA 1

Herbicida	Producto	Concentración de producto	Profundidad de lixiviación del herbicida (cm)
Atrazine	-	-	16
"	Y	0,75	14
"	Y	1,25	13
"	Y	2,00	10
"	X	2,50	14
Cotoran	-	-	17
"	Y	0,75	13
"	Y	1,25	11
"	Y	2,00	6
"	X	2,50	14



405771

TABLA 2

Herbicida	Producto	Concentración de producto	Profundidad de lixiviación del herbicida (cm)
Atrazine	-	-	9
"	Y	2,00	4
Cotoran	-	-	11
"	Y	2,00	5

En la solicitud pendiente número 14.848/71, presentada el 13 de Mayo de 1.971, de la firma solicitante, se han descrito copolímeros hidrófilos obtenidos por polimerización en masa de una mezcla de monómeros que comprende 25 a 50% en volumen de acrilato de alcohol inferior o metacrilato de alcohol inferior, 40 a 60% en volumen de ácido acrílico o ácido metacrílico, y 5 a 20% en volumen de un éster de cadena larga de ácido acrílico o ácido metacrílico, y en el cual copolímero están neutralizados los grupos ácidos. En la práctica se efectuó la completa neutralización de los grupos ácidos. Como resultado de haber sido preparados los copolímeros por polimerización en masa, éstos tenían generalmente un elevado peso molecular.

--- N O T A ---

Se reivindica como nuevo y de propia invención.

1. Procedimiento para la preparación de un copolímero derivado de una mezcla de monómeros caracterizado por comprender: copolimerizar una mezcla de 20 a 60 partes de ácido acrílico o ácido metacrílico, 20 a 70 partes de acrilato de alcohol inferior o

405771



metacrilato de alcohol inferior y 5 a 20 partes de un monómero plastificante; y neutralizar al menos algunos de los grupos ácidos mediante cationes multivalentes.

- 5 2. Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se neutralizan de 25 a 75% de los grupos ácidos.
3. Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los cationes multivalentes se seleccionan del grupo que consiste en zinc y cobre.
- 10 4. Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la neutralización se lleva a cabo mediante compuestos de zinc y amonio o de cobre y amonio.
5. Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se copolimerizan de 40 a 60 partes de ácido acrílico.
- 1.5 6. Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se copolimerizan de 25 a 50 partes de metacrilato de metilo.
7. Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el monómero plastificante es un éster de cadena larga de ácido acrílico o ácido metacrílico.
- 20 8. Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el monómero plastificante es acrilato de etil-hexilo.
9. Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la copolimerización es una copolimerización en masa.
10. Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracteri-

Handwritten signature or initials.

40577 11



zado porque se copolimerizan de 20 a 60 partes de acrilatos o metacrilatos de alcohol inferior.

11. Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque después de la neutralización, se incorpora en el copolímero un compuesto químico, diferente de agua y de un plastificante, susceptible de ser liberado desde una película del copolímero obtenido después de colar y secar una solución acuosa del copolímero.

12. Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el producto químico susceptible de ser liberado es un producto químico fino agrícola.

13. Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el producto químico susceptible de ser liberado es un herbicida.

14. PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN COPOLIMERO DERIVADO DE UNA MEZCLA DE MONOMEROS.

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva, que consta de veintidós hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 11 AGO. 1972

CARLOS FERNANDEZ CANDELAS
P.P.