



419262

Nº 419.262

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

RESIDENCIA: WILMINGTON, Delaware 19898, USA

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO DE DISOLUCION DE

N-[(METILCARBAMOIL)OXI]TIOACETIMIDATO DE
S-METILO.

Prioridad: Patente estadounidense n.º 317.802 del 22-12-72

Int. Cl.: B01F; C07C/A01N

-1- F.E. 15-1-76

419262

96 DIC 1976



RESUMEN DE LA DESCRIPCION

1

Concentrados líquidos solubles en agua de N-
[(metilcarbamoil)oxi]tioacetimidato de S-metilo que contie
nen 20%-30% en peso de dicho tioacetimidato disueltos en
5 un disolvente consistente esencialmente en el 80%-95% de
metanol en peso y 5%-20% en peso de agua.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10

Las composiciones insecticidas existen en una
amplia variedad de formulaciones. Entre las más útiles es-
tan las formulaciones líquidas de éstas, ya que son conve-
nientes para manipular, fácilmente medibles, rápidas de dis-
persar en agua, y rinden por sí mismas en aplicaciones de
bajo volúmen. Las formulaciones líquidas eliminan los pro-
blemas de polvos tóxicos normalmente asociados con las for-
mulaciones secas. Si se comparan con las formulaciones só-
lidas convencionales, son más fáciles de diluir para un vo-
lúmen de aspersión. Los concentrados líquidos pueden ser -
bombeados; y aún cuando se usan en pequeñas cantidades, las
formulaciones líquidas pueden ser medidas más conveniente
y seguramente que las formulaciones sólidas.

15

20

Los ingredientes insecticidas activos, de la N-
[(metil-carbamoil)oxi]tioacetimidato de S-metilo, un méto-
do para preparar el mismo, y una amplia variedad de formu-
laciones y métodos para usarlos se describieron en la paten-
te U.S.A. número 3.647.861, registrada el 7 de marzo de
25 1.972 a nombre de James B. Buchanan. Se incluye una compo-
sición insecticida que contiene 25% de N-[(metilcarbamoil)
oxi]tioacetimidato de S-metilo disuelto en un disolvente
consistente en el 60% de metanol y 40% de agua. Se encuen-
30 tran descripciones relacionadas en la patente U.S.A. número

25

30

419262

36 DIC 1971



1 3.639.633 y 3.576.834, otorgadas en febrero 1, 1.972 y
abril 27, 1971, respectivamente a James B. Buchanan.

5 La solubilidad de dicho tioacetimidato en el -
agua es baja. A temperatura ambiente, una solución acuosa
de dicho tioacetimidato llega a saturarse una concentra-
ción de aproximadamente 5-6% en peso. En contraste, la so-
lubilidad de dicho tioacetimidato en metanol es alta; y a
temperatura ambiente la saturación de la solución metanóli-
ca tiene lugar a 60% en peso, aproximadamente. Es conocido
10 que el aumento de la concentración de metanol en un siste-
ma binario de disolventes consistentes esencialmente en me-
tanol y agua aumenta la cantidad de dicho tioacetimidato que
puede ser puesta seguramente en solución, v.g. sin el ries-
go de cristalización a baja temperatura, tales como las cen-
15 canas a la congelación o temperaturas subcongelantes. Debe-
ría esperarse que la solubilidad de dichos tioacetimidatos
en tal sistema binario de disolventes podría aumentar en
proporción aproximada al aumento de la concentración en me-
tanol de disolvente. Se ha encontrado inesperadamente que
20 esta relación lineal no existe, sino más bien que tiene lu-
gar su mejor momento óptimo cuando el disolvente entra en la
escala de 80%-95% en peso de metanol y 5%-20% en peso de
agua. Usando un disolvente consistente esencialmente en 80%
25 95% en peso de metanol y 5%-20% en peso de agua, no sola-
mente se obtiene un punto de cristalización bajo, sino que
se obtiene una relación mucho más alta de tioacetimidato a
metanol. Esto es, en la escala de concentración mencionada
arriba, puede disolverse seguramente más de dicho tioaceti-
midato por unidad de metanol que con cualquier otra de las
30 mezclas de metanol/agua.



RESUMEN DE LA INVENCION

1 Esta invención es una composición mejorada de
N-[(metilcarbamoil)oxi]tioacetimidato de S-metilo disuel-
ta en una mezcla de metanol/agua. La novedad comprende la
5 formulación de dicha composición de manera tal que contenga del 20%-30% en peso de dicho tioacetimidato disuelto en un sistema de disolventes consistente esencialmente en el 80%-95% en peso de metanol y 5%-20% en peso de agua. La
10 novedosa composición de la presente invención puede hacerse por disolución directa del sólido N-[(metilcarbamoil)oxi]tioacetimidato de S-metilo particulado, en una cantidad - apropiada del sistema del disolvente mencionado arriba. Una manera más conveniente, no obstante, será el poner en contacto las cantidades requeridas de los disolventes anteriormente mencionados y el producto fundido el cual resulta del
15 proceso que es materia de la patente pendiente U.S.A. nº presentada simultáneamente con ésta, de Robert J. Vollkommer. Como se observa allí, al hacerlo tiene la ventaja de disolver y enfriar dicho tioacetimidato simultáneamente. La composición resultante posee más de dicho
20 tioacetimidato por unidad de metanol de la que es posible con otros disolventes de metanol/agua así como un punto de cristalización bajo.

DESCRIPCION DE LA GRAFICA

25 Este punto óptimo se describe gráficamente en la figura. El gráfico muestra en él, registradas las libras de N-[(metilcarbamoil)oxi]tioacetimidato de S-metilo por libra de metanol como una función de la relación metanol/agua (porcentaje de metanol en el sistema de disolventes) en los puntos dados de cristalización a 0°C y -6°C.
30

- 5 -
419262

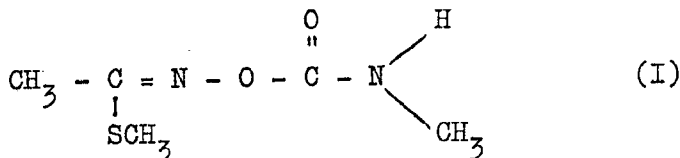


1 Estas curvas representan la cantidad máxima de dicho tioa-
cetimidato que permanecerá disuelto en una mezcla de solu-
ción y cristales (v.g. mezcla de equilibrio) a las tempera-
5 turas indicadas y relaciones de metanol/agua. La relación
de metanol/agua representa la concentración del metanol y
el agua en el sistema del disolvente en el cual el tioaceti-
midato se disuelve y no las concentraciones de metanol y -
agua en el producto terminado. La relación máxima en las
10 curvas representa la formulación que requiere el gasto me-
nor de metanol por unidad de tioacetimidato, siendo el me-
tanol el disolvente costoso en el sistema.

15 El mejor momento anteriormente mencionado llega
a ser particularmente importante cuando las soluciones -
concentradas de dicho tioacetimidato v.g. aquellas que con-
tienen más de 20% en peso de dicho tioacetimidato, pueden
encontrarse probablemente cerca de las temperaturas de con-
gelación o subcongelación.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

20 La nueva composición de esta invención compren-
de un concentrado líquido soluble en agua de N-[(metilcar-
bamoil)oxi]tioacetimidato de S-metilo.



25 que contiene 20%-30% en peso de dicho tioacetimidato di-
suelto en un disolvente consistente esencialmente de 80%-
95% en peso de metanol y 5%-20% en peso de agua. Una com-
posición preferida comprende entre 23% a 26% aproximadamen-
te de dicho tioacetimidato disuelto en un disolvente con-
30 sistente esencialmente en 85%-95% aproximadamente de meta-

419262

06 DI

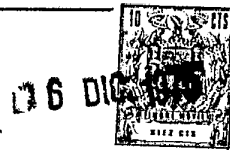


1 nol y el 5%-15% aproximadamente de agua. Una composición
preferida comprende aproximadamente entre 25% de dicho tio
acetimidato en un disolvente consistente esencialmente en
5 el 90% aproximadamente de metanol y el 10% aproximadamente
de agua es la más preferida, ya que ésta composición permi-
te la más alta y segura relación de tioacetimidato/metanol
de cualquier mezcla de metanol/agua, mientras que se man-
tiene el punto de cristalización por debajo de 0°C.

10 Las composiciones de la presente invención pue-
den también contener cantidades menores (v.g. aproxima-
mente entre 0,001%-0,1% en peso) de agente colorante. Cual-
quier agente colorante o combinación de agentes colorantes
que no reaccionen químicamente con los otros ingredientes
15 de la composición pueden ser usados. Los agentes coloran-
tes apropiados incluyen los lignosulfonatos de sodio, cal-
cio y amonio, tales como Marasperes, fabricados por Ameri-
can Can Company; Polifons, fabricado por Westvaco Corpora-
tion, y Lignosoles, fabricados por Lignosol Chemical (véa-
se el anuario de McCutcheon's Detergents and Emulsifiers
20 1972, publicado por McCutcheon's Division, Allured Publishing
Company en 1.972) así como los colorantes orgánicos tales
como los FD&C Azul nº 1, FD&C rojo nº 3 ó FD&C amarillo nº
5 (véase la The Food Chemical New Guide, publicado en Fe-
brero 28, 1972 por Food Chemical New, Inc.). Marasperse CB
25 y FD&C Azul nº 1, son los preferidos.

30 Los concentrados líquidos solubles en agua de
la presente invención son efectivos contra una enorme va-
riedad de pestes tales como las descritas en detalle en la
patente USA anteriormente mencionada nº 3.629.633 y pueden
ser diluidos con agua, metanol o mezclas de agua/metanol.

419262



1 Hablando ampliamente, los ingredientes activos deberán normalmente usarse a niveles aproximadamente de 0,05 kg/por hectárea a 35 kg/hectárea.

5 Ciertas formas de realización preferidas de esta invención están ilustradas en el siguiente ejemplo 1. Además las características de solubilidad de la N-[(metilcarbamoil)oxi]tioacetimidato de S-metilo en varias mezclas de metanol/agua se discuten en detalle en el siguiente ejemplo 2. En estos ejemplos todas las proporciones y porcentajes se dan en peso.

10 EJEMPLO 1

Se preparan las formulaciones de las siguientes composiciones disolviendo el N-[(metilcarbamoil)oxi]tioacetimidato de S-metilo y el agente colorante en un sistema de solventes de metanol/agua a temperatura ambiente bajo un manto de nitrógeno. La solución es clarificada por técnicas convencionales de filtración.

A. Tioacetimidato	25,0%
Marasperse CB	0,025%
90:10 metanol:agua para	equilibrar
B. Tioacetimidato	20,0%
FD&C Azul nº 1	0,001%
80:20 metanol:agua para	equilibrar
C Tioacetimidato	30,0%
Marasperse CB	0,10%
95:5 metanol:agua para	equilibrar

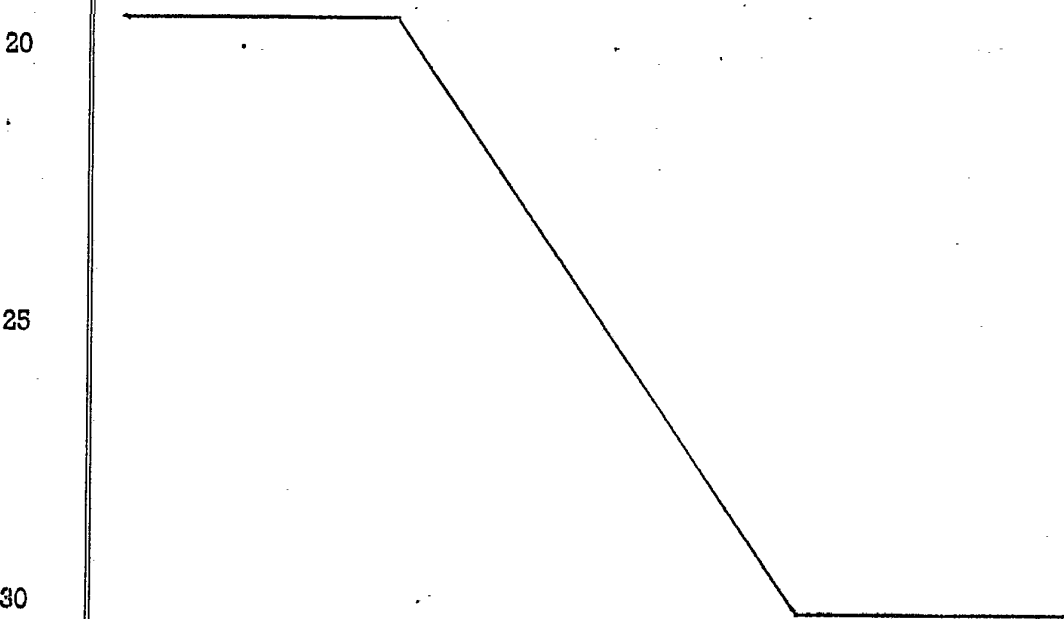
25 EJEMPLO 2

30 Se prepararon las soluciones de N-[(metilcarbamoil)oxi]tioacetimidato de S-metilo en el sistema de disolventes de metanol/agua enumerado abajo y almacenado a



419262

1 0°C y -6°C hasta que se obtuvo la temperatura de equilibrio.
Cada muestra fue sembrada con cristales de dicho tioaceti-
midato para iniciar la cristalización. Después de por lo me-
5 nos 24 horas, se transfirieron 5 mililitros de líquido flo-
tante a una ampolla tarada y fría y se sella. Después de
que la ampolla y los contenidos se calentaron a temperatu-
ra ambiente, fueron pesados y la solución se transfirió a
un vaso tarado y se evaporó a sequedad. Los sólidos de tio-
acetimidato remanentes se pesaron y se calcularon las rela-
10 ciones de peso de tioacetimidato/metanol en los diferentes
sistemas de disolventes a las temperaturas dadas. Las re-
laciones de tioacetimidato a metanol en solución, a las -
temperaturas dadas, fueron representadas como una función
de la relación de disolventes metanol/agua. La siguiente ta-
15 bla ilustra los resultados de esta prueba. El gráfico 1 es
un registro de estos datos e ilustra el beneficio de la
adición de pequeñas cantidades de agua para conservar el
metanol.



419262

419262

- 9 -

Sistema de disolventes (relación en peso)		Solubilidad de Metomyl		Metomyl/Metanol	
H ₂ O	Metanol	0°C	-6°C	0°C	-6°C
0	100	30,24%	23,5%	0,433	0,307
5	95	29,39%	23,5%	0,438	0,323
10	90	28,46%	23,2%	0,442	0,336
15	85	27,43%	22,0%	0,445	0,332
20	80	25,76%	20,7%	0,434	0,326
25,8 ^m	74,2 ^m	-	18,5%	-	0,306
27,3 ^m	72,7 ^m	23,01	-	0,411	-

^m obtenido de la curva de solubilidad.

10

15

20

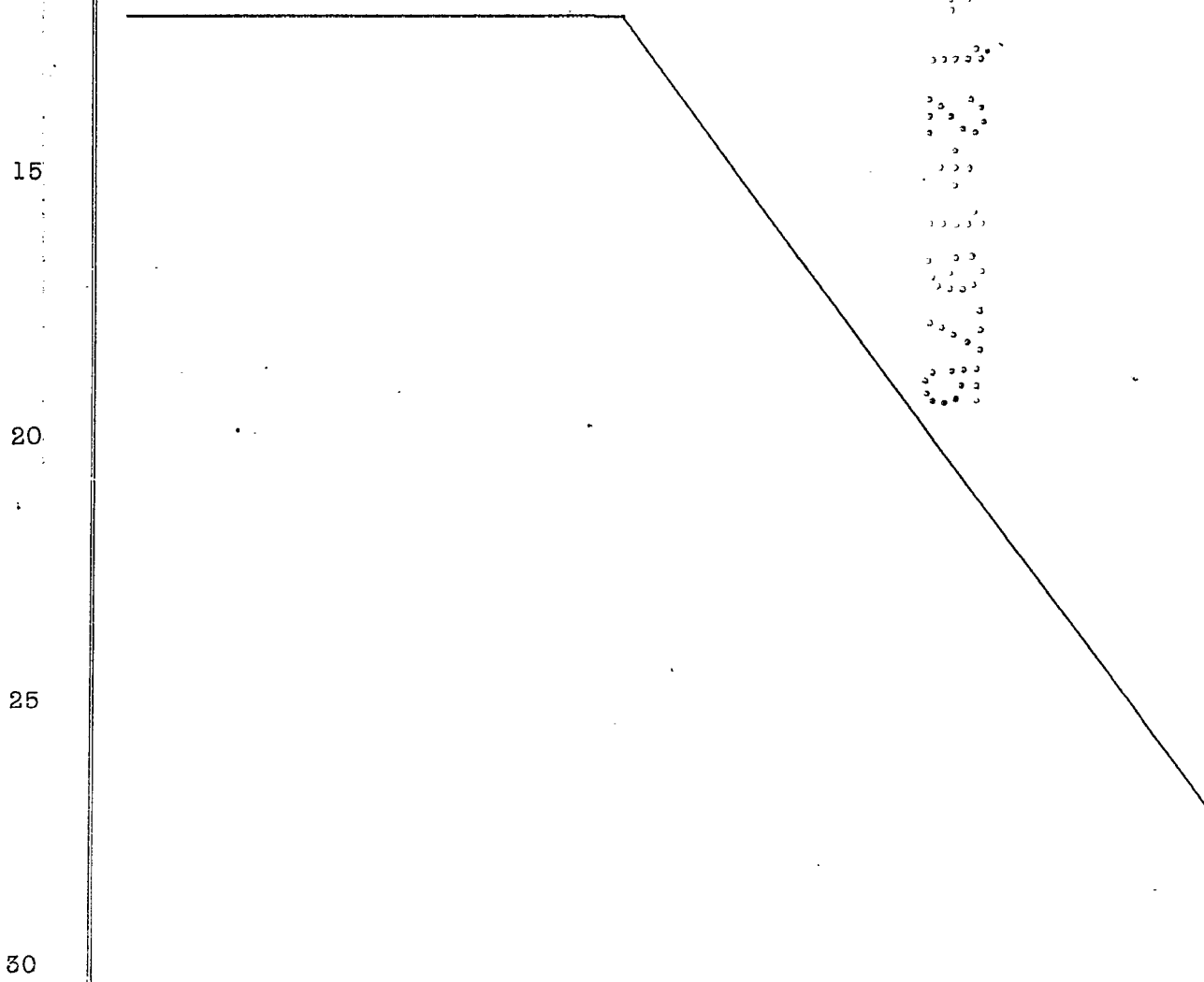
25

30

419262

1	Sistema de disolventes (relación en peso)		Solubilidad de Metomyl	
	H ₂ O	Metanol	0°C	-6°C
	0	100	30,24%	23,5%
5	5	95	29,39%	23,5%
	10	90	28,46%	23,2%
	15	85	27,43%	22,0%
	20	80	25,76%	20,7%
	25,8 [⊗]	74,2 [⊗]	-	18,5%
10	27,3 [⊗]	72,7 [⊗]	23,01	-

⊗ obtenido de la curva de solubilidad.

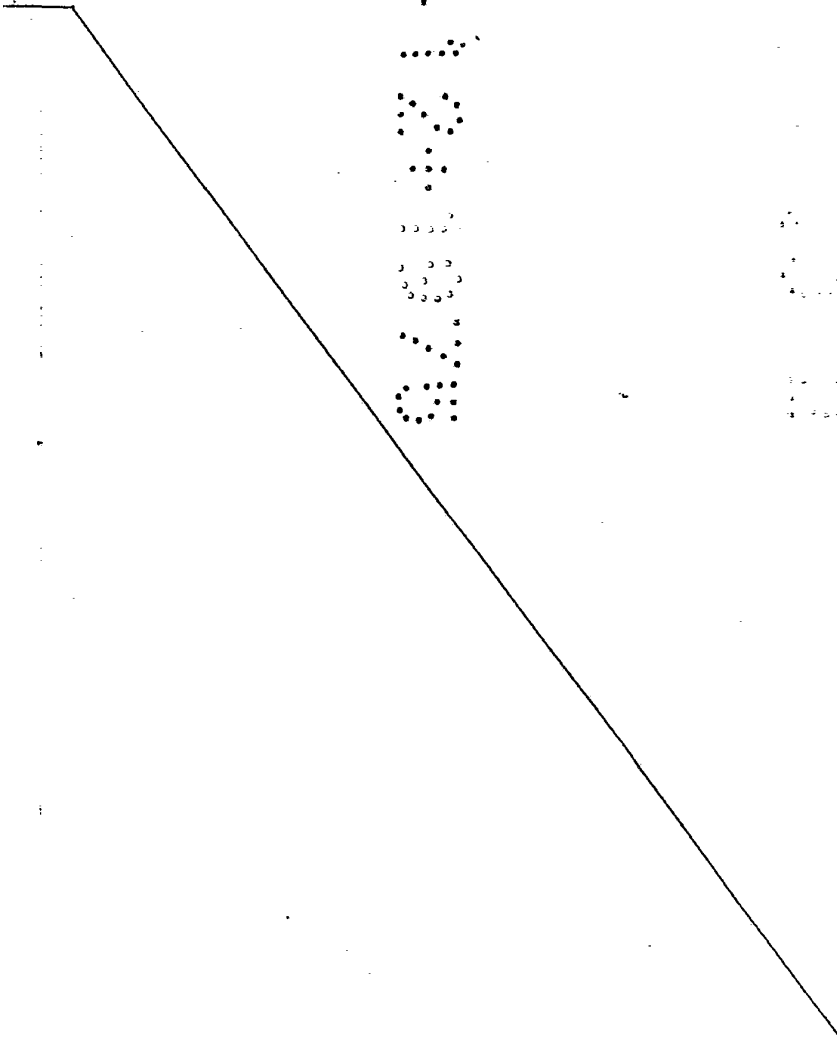


419262



Solubilidad de Metomyl		Metomyl/Metanol	
0°C	-6°C	0°C	-6°C
30,24%	23,5%	0,433	0,307
29,39%	23,5%	0,438	0,323
28,46%	23,2%	0,442	0,336
27,43%	22,0%	0,445	0,332
25,76%	20,7%	0,434	0,326
-	18,5%	-	0,306
23,01	-	0,411	-

solubilidad.



176 DIC.



419262

En resumen la Patente de Invención que se solicita
deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de disolución de N- \sphericalangle (metilcarbamoil)oxi \sphericalangle tioacetimidato de S-metilo caracterizado porque se prepara una mezcla disolvente de metanol y agua de tal modo que la composición resultante comprenda del 20 al 30% en peso de N- \sphericalangle (metilcarbamoil)oxi \sphericalangle tioacetimidato de S-metilo y el disolvente que queda consista esencialmente en 80-95% en peso de metanol y 5-20% en peso de agua.

2. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita por:
UN PROCEDIMIENTO DE DISOLUCION DE N- \sphericalangle (METILCARBAMOIL)OXI \sphericalangle TIOACETIMIDATO DE S-METILO.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de diez páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 2 de Octubre de 1973

BERNARDO UNGRIA

p.p.