

14 OCT. 1975

440974

p. - 61.319

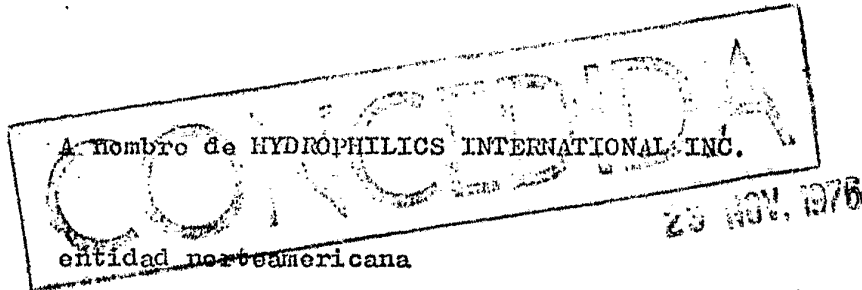
PRL/GHK

"Sustained Release
Polymer Salts"

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION



establecida en 200 Park Avenue, Nueva York, Estados Unidos
de América

por: "UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UNA SAL SOLUBLE
EN AGUA O DISPERSABLE EN AGUA"

6.10.75

- 1 -

Existen muchos casos en que se desea proporcionar un buen producto químico para empleo en agricultura, por ejemplo un herbicida o un pesticida, p.e. un insecticida, acaricida, ovicida, fungicida, bactericida o nematocida, en un determinado lugar, durante un período de tiempo prolongado. No obstante, si el compuesto se aplica en tal lugar en forma pura o en presencia de uno de los excipientes convencionales, normalmente sólo se encontrará presente durante un corto tiempo antes de que las condiciones ambientales le dispersen o, si ha de tener lugar algo de acción prolongada, ha de encontrarse presente inicialmente en grandes cantidades para que la dispersión por las condiciones ambientales tarde un período de tiempo largo, pero ésto es antieconómico y puede ser indeseable también por otras razones.

Se ha descrito en la Memoria Descriptiva de la Patente Británica Nº 1.394.990 de la firma solicitante, que es posible formular composiciones agrícolas que proporcionan liberación prolongada y que comprenden una mezcla de un tipo particular de un polímero ácido parcialmente neutralizado, con un producto químico agrícola. Se describe en esta Memoria Descriptiva que la neutralización se efectúa preferiblemente mediante una base monovalente, por ejemplo una base de un metal alcalino, o etanolamina o, lo más preferible, con un catión monovalente, por ejemplo zinc o cobre.

Si bien estas composiciones son muy satisfactorias con muchos productos químicos, sólo actúan satisfactoriamente en un medio alcalino o neutro. Desgraciadamente algunos productos químicos agrícolas tienen una estabilidad muy mala cuando se exponen a las condiciones ambientales existentes en el lugar de uso a que están destinados y, en particular, tienen mala estabilidad en condiciones alcalinas o neutras.

La estabilidad se indica mediante la vida media del producto químico después de su aplicación en el lugar de destino y se reconoce que la corta vida media de ciertos productos químicos representa un problema significativo en su uso. Por ejemplo, aun cuando se sabe que la N¹-(4-cloro-2-metilfenil)-N,N-dimetil-formamidina (conocida comunmente como Chlordimeform y vendida bajo los nombres registrados de Galecron y Fundal), es un ovicida y acaricida muy bueno, adolece del inconveniente de que tiene una vida efectiva en el campo bastante corta.

Una de las razones para la baja persistencia del Chlordimeform es que el producto es muy susceptible de degradación en medios neutros a alcalinos, que son las condiciones encontradas con la mayor frecuencia sobre la superficie de las plantas. El producto es muy estable a un pH ácido, como pone de manifiesto la Tabla I, que indica la vida media del Chlordimeform en medios acuosos, a

6.10.75

20°C, a diferentes valores del pH.

Tabla I

pH	5	6	7	8	9
Vida me- día	300 días	80 días	12 días	20 horas	12 horas

5

10

Cuando se rocía o pulveriza sobre los cultivos, el clorhidrato de clordimeform reacciona bastante rápidamente con el polvo alcalino presente sobre las hojas y otras superficies, y se hidroliza seguidamente.

15

Otra razón de la baja persistencia de este producto es su presión de vapor relativamente alta ($3,5 \times 10^{-4}$ mm de Hg a 20°C), que contribuye a su rápida desaparición en el aire libre.

20

Se podrá apreciar que el Chlordimeform es un producto químico que forma sales, y sin duda es usado con frecuencia en forma de clorhidrato, y muchos otros productos químicos agrícolas que forman sales adolecen de una vida media corta, por ejemplo, por las mismas razones que las indicadas para el Chlordimeform.

25

Por consiguiente ha sido el objeto de los inventores idear productos agrícolas y procedimientos que den como resultado tanto la liberación prolongada del pro-

6.10.75

ducto químico agrícola, como un producto químico agrícola que tenga una vida media prolongada. En especial ha constituido el objeto de los inventores idear productos y procedimientos tales, en que el producto químico sea un producto químico agrícola que forme sales, en especial un herbicida o pesticida.

Un producto según la invención es una sal soluble en agua o dispersable en agua de un producto químico agrícola que forma sales con un polímero que contiene grupos ácidos.

El producto químico agrícola puede ser cualquier producto químico herbicida o pesticida que forme sales pero es, de preferencia, uno sensible a condiciones alcalinas y, preferiblemente, es una N-aril-amidina, en especial una en que el grupo arilo es un grupo fenilo sustituido, por ejemplo, tal como se describe en las Memorias Descriptivas de las Patentes Británicas Nos. 964.640, 1.039.930 y 1.340.600. El producto químico agrícola preferido para usar en la invención es el Chlordimeform.

Otros productos químicos adecuados incluyen guanidinas tales como la dodecil-guanidina y las descritas en la Memoria Descriptiva de la Patente de EE.UU. Nº 2.867.562; fenil-formamidinas tales como las descritas en las Memorias Descriptivas de las Patentes Británicas Nºs. 964.640; 1.039.930; 1.140.965 y 1.327.936; fenil-metil-carbamatos

6.10.75

sustituidos tales como "Zectran" (4-dimetilamino-3,5-xilil-
-metil-carbamato) y los descritos en la Memoria Descripti-
va de la Patente Británica Nº 925.424 y triazinas que for-
man sal. Un ejemplo de una triazina es 2-metiltio-4-iso
5 propilamino-6-(3-metoxi-propilamino)-5-triazina, que es
un herbicida.

El polímero debe contener grupos ácidos y
habitualmente estos grupos ácidos son grupos ácidos carbo
xilicos. Normalmente se encuentran presentes en el poli
10 mero como grupos carboxilo libres.

El polímero puede ser un homopolímero de
un monómero que contiene un grupo ácido, y que es, por tan
to, en general hidrófilo, o puede ser un copolímero de mo
nómeros diferentes, algunos de los cuales o todos contie
nen grupos ácidos. Los monómeros son, de preferencia, mo
15 nómeros vinílicos. Habitualmente más de 25%, preferible
mente más de 40% y, lo más preferible, más de 70% en peso
de los monómeros de los que está constituido el polímero,
contienen un grupo ácido.

20 En general se prefiere usar de 10 a 100%,
más preferiblemente de 25 a 100%, y frecuentemente de 50
a 95%, por ejemplo, 92% en peso de monómeros hidrófilos
(que habitualmente serán ácidos en su totalidad), y de 0
a 90%, más preferiblemente de 0 a 75%, y frecuentemente
25 de 5 a 50%, por ejemplo, 3% en peso, de monómeros hidrófí
6.10.75 bos.

Los monómeros y su proporción en cualquier polímero particular, se escogen teniendo en cuenta el producto químico agrícola que ha de ser usado y el lugar en que la sal ha de ser aplicada, así como las condiciones ambientales que son de esperar después de la aplicación. Por ejemplo, cuando han de ser usados para el tratamiento de, por ejemplo, plantas de algodón en un medio seco, donde no es de esperar la lluvia, puede ser deseable un polímero medianamente soluble al objeto de asegurar que la humedad atmosférica es capaz de lixiviar el ingrediente activo de la sal, mientras que si ha de ser empleado en zonas en que es de esperar lluvia, la sal, o al menos el recubrimiento seco obtenido al aplicarle en el lugar, debe ser relativamente insoluble para evitar que sea arrastrado por la lluvia. Por consiguiente, para diferentes conjuntos de condiciones, pueden seleccionarse polímeros que varían en un amplio intervalo desde polímeros que constan únicamente de grupos hidrófilos hasta polímeros que constan predominantemente de grupos hidrófobos, con una pequeña proporción de grupos hidrófilos. En general cuando se requiere una baja resistencia al agua, se prepara un polímero a partir de al menos 50% y de preferencia al menos 70% en peso de monómeros hidrófilos, mientras que donde se necesita una resistencia al agua elevada, el polímero se prepara a partir de una mezcla de monómeros que

6.10.75

contiene entre 20 y 70% en peso de monómeros hidrófilos.

5 Sin embargo, el equilibrio entre monómeros hidrófilos e hidrófobos no es el único medio de controlar la resistencia al agua y otras propiedades de la sal. Por ejemplo, éstas pueden ser controladas también reticulando la sal, en especial reticulándola durante el secado del recubrimiento de la sal en su lugar de destino. Así pues, puede aplicarse una sal soluble en agua o dispersable en agua que, al secar, forme una película u otro recubrimiento insoluble en agua. La reticulación puede ser conseguida incluyendo en la mezcla de monómeros, monómeros difuncionales apropiados, en especial los que sólo reticulan al secar. Son conocidos varios de tales monómeros difuncionales e incluyen, por ejemplo, dimetacrilato de etilenglicol. No obstante, probablemente es el mejor la N-metilol-acrilamida. La cantidad de monómero reticulable es generalmente pequeña, por ejemplo de 1 a 15% en peso y, de preferencia 1 a 10% en peso.

10 Los monómeros hidrófilos adecuados incluyen ácidos monómeros, tales como acrílico, metacrílico, crotonico, vinil-sulfónico, maleico, angélico, oléico o ácido α -cloro-acrílico o metacrilato de sulfoetilo. Cualquiera de éstos puede ser usado como único monómero hidrófilo, o pueden usarse dos o más juntamente.

15 Los monómeros hidrófobos adecuados incluyen

25 6.10.75

acrilatos de alcohol, metacrilatos de alcohol, éteres vinílicos, acrilonitrilo, estireno y acetato de vinilo.

5 Cuando se encuentra presente el monómero hidrófobo parte de éste al menos puede ser un monómero plastificante en la proporción de 5% a 20% en peso, preferiblemente aproximadamente 10%. Los monómeros plastificantes adecuados son ésteres de cadena larga de los ácidos acrílico o metacrílico, por ejemplo acrilato de etil-hexilo.

10 Un polímero particularmente preferido, que es especialmente adecuado para la formación de una sal con Chlordimeform u otro insecticida, acaricida u ovicida para usar en un clima seco, por ejemplo, sobre plantas de algodón, es un copolímero constituido únicamente por grupos hidrófilos y que reticula al secar, por ejemplo un copolímero del ácido acrílico y/o el ácido metacrílico con
15 una pequeña cantidad de N-metilol-acrilamida.

La polimerización de los monómeros puede efectuarse mediante la técnica habitual, bien sea polimerización en masa, como en solución, emulsión o dispersión,
20 usando catalizadores tales como los bien conocidos en la técnica. Preferiblemente se prepara mediante polimerización en emulsión o solución.

Otros productos que pueden ser incluidos antes o después de la polimerización incluyen plastificantes,
25 emulsificantes, estabilizadores y humectantes.

6.10.75

Según sean los monómeros usados, el polímero será soluble en agua o dispersable en agua, o soluble en los disolventes orgánicos comunes, tales como alcoholes inferiores (opcionalmente en mezcla con agua), acetona o dimetil-formamida.

La sal puede formarse sencillamente mezclando el polímero ácido con el producto químico agrícola que forma sales, habitualmente en presencia de agua y/o un disolvente orgánico. La proporción de producto químico respecto a polímero ácido está comprendida, por lo general, entre 1:0,1 y 1:10, preferiblemente entre 1:0,5 y 1:3, y lo más preferible una parte de producto químico para 1,2 partes del polímero ácido.

Es preferible que el polímero contenga un exceso de grupos ácidos sobre lo que es necesario para la neutralización completa del producto químico. El exceso puede ser, por ejemplo, por lo menos de 20%, preferiblemente de 50% al menos.

Las composiciones que se aplican realmente al lugar que ha de ser tratado tienen por lo general una concentración comprendida entre 0,05 y 5%, preferiblemente comprendida entre 0,1 y 2%, de la sal, y entre 0,5 y 3%, preferiblemente entre 1 y 3% del polímero. Dichas composiciones pueden ser preparadas de modo adecuado diluyendo la solución o emulsión en la que el polímero fué obte-

nido, con la cantidad apropiada de agua, y añadiendo el producto químico agrícola a la solución o emulsión diluida.

5 Para permitir la aplicación, la sal debe ser, naturalmente, soluble o dispersable en agua, pero al secar puede ser insoluble en agua. De preferencia, esta sal es formadora de películas, pero éste no es esencial.

10 La solución o dispersión acuosa que ha de ser aplicada a las plantas u otro lugar que se trate, puede aplicarse mediante técnicas normales, por ejemplo pulverización usando un equipo típico. Al secar se forma sobre la planta u otro lugar un recubrimiento de la sal polímera, con frecuencia una película continua, y este recubrimiento tiene la sal del polímero disuelta o incorporada en él. El agua absorbida desde el medio del recubrimien-
15 to, por ejemplo desde la planta y/o desde la atmósfera, hidroliza lentamente la sal del polímero y libera el Chloroform u otro producto químico agrícola, pero el producto químico todavía está disuelto en el polímero y, por consiguiente, su volatilidad está reducida considerablemente.
20

 Ha de hacerse notar que la formación de la sal, incluso antes de secar un recubrimiento vertido de ella, puede afectar en gran manera a la solubilidad en agua del producto.

25
6.10.75

A continuación figuran algunos Ejemplos de

los polímeros usados en la invención y de las sales y sus usos.

EJEMPLO I

Se preparó un polímero en solución usando la composición siguiente:

Acido acrílico	55 g
Metacrilato de metilo	35 g
Acrilato de 2-etil-hexilo	10 g
Peróxido de benzoilo	0,4 g
Etanol	100 g.

Esta solución se calentó a reflujo, con agitación, durante 6 horas. Al cabo de este periodo contenía 48% de sólidos.

Esta composición básica puede ser variada cambiando el contenido de ácido entre 30% y 60% y variando correspondientemente el metacrilato de metilo o cualquier otro componente hidrófobo usado.

EJEMPLO 2

Se prepara un homopolímero del ácido acrílico, usando la composición siguiente:

Acido acrílico	650 g
Agua	1550 g
Isopropanol	600 g
Persulfato de amonio	1,8 g

Después de 1½ horas de reflujo, la solución

del polímero contenía 25% de sólidos.

EJEMPLO 3

Se prepara un copolímero de ácido acrílico y N-metilol-acrilamida usando la composición siguiente:

5	Acido acrílico	276 g
	N-metilol-acrilamida	24 g
	Isopropanol	300 g
	Agua	600 g
	Persulfato de amonio	1,2 g

10 Después de 2 horas a reflujo se obtiene una solución de polímero que contiene 25% de sólidos.

EJEMPLO 4

15 Mediante métodos semejantes a los indicados en los Ejemplos 1 a 3, se obtuvieron soluciones de polímeros preparados partiendo de los siguientes monómeros que se especifican, en los disolventes siguientes, indicándose todas las proporciones en tanto por ciento en peso. En éste y en los Ejemplos siguientes, se usan las abreviaturas siguientes:

20	AA = Acido acrílico
	AMA = Acido metacrílico
	MAM = Metacrilato de metilo
	AM = Acrilato de metilo
	A2EH = Acrilato de 2-etil-hexilo
25	NMA = N-metilol-acrilamida
6.10.75	MSE = Metacrilato de sulfoetilo

	AA	AMA	MAM	AM	A2EH	NMA	MSE	DISOLVENTE
	I	-	75	-	10	-	15	Acetona
	II	-	90	-	-	-	10	Solución en IPA
	III	-	92	-	-	8	-	Solución en IPA/H ₂ O
5	IV	100	-	-	-	-	-	Solución en H ₂ O
	V	34	-	33	33	-	-	Solución en IPA
	VI	100	-	-	-	-	-	Solución en DMF

De modo semejante puede reemplazarse parte o la totalidad de los monómeros hidrófilos anteriores, a saber, el ácido acrílico, ácido metacrílico y metacrilato de sulfoetilo, con monómeros tales como ácido crotonico, ácido vinil-sulfónico, ácido maleico, ácido angélico, ácido oléico y ácido α -cloro-acrílico. Igualmente puede reemplazarse parte o la totalidad de los monómeros hidrófobos anteriormente indicados, a saber, el metacrilato de metilo, acrilato de metilo y acrilato de 2-etil-hexilo, por ejemplo por otros acrilatos y metacrilatos de alcohol, éteres vinílicos, acrilonitrilo, estireno y acetato de vinilo.

20 EJEMPLO 5

Se preparó un polímero en emulsión usando la composición siguiente:

Metacrilato de metilo	22,5 g
Acido metacrílico	12,5 g
Acrilato de 2-etil-hexilo	15,0 g

25
6.10.75

Triton X-200 ^x	1,8 g
Lauril-sulfato sódico	2,5 g
Agua	88,5 g

5 ^xUn emulsionante aniónico fabricado por Rohm and Haas, Filadelfia. Como catalizador se usaron 0,25 g de persulfato de amonio. La mezcla de emulsionantes y agua se calentó a 80°C. A ésta se añadió el catalizador y después se añadió lentamente la mezcla de monómeros. La polimerización se terminó a 95°C.

10 Tal polímero cuando se diluyó con agua y se aplicó a una superficie no proporcionó una película continua al secar.

EJEMPLO 6

15 Del mismo modo que el del Ejemplo 5 se prepararon varios polímeros en emulsión a partir de las mezclas siguientes, en peso:

	AA	AMA	MAM	AM	A2EH	NMA	MSE
I	-	40	30	-	30	-	-
II	-	-	50	-	25	-	25
20 III	-	-	25	-	25	-	50
IV	40	-	30	-	30	-	-
V	50	-	50	-	-	-	-
VI	72	-	28	-	-	-	-
VII	-	30	40	-	30	-	-
25 VIII	-	25	45	-	30	-	-

6.10.75

	AA	AMA	MAH	AM	A2EH	NMA	MSE
IX	30	-	40	-	30	-	-
X	20	-	50	-	30	-	-
XI	30	-	40	20	10	-	-
5 XII	30	-	40	30	-	-	-

EJEMPLO 7

10 Se añadieron 10 gramos de Chlordimefoma de calidad técnica a 13,6 gramos de la solución preparada en el Ejemplo 2. Después de agitar vigorosamente se obtuvo una emulsión amarilla. Una película preparada a partir de esta emulsión se hinchó en agua, pero no se disolvió. Por el contrario, la película preparada partiendo de la solución de polímero era soluble en agua.

15 EJEMPLO 8

20 Se añadieron 10 gramos de Chlordimefoma de calidad técnica a 12,5 gramos de la solución de copolímero preparada en el Ejemplo 3. Después de mezclar vigorosamente, se obtuvo una emulsión amarilla. Una película moldeada a partir de esta emulsión se hinchó en agua pero no se disolvió. Estaba reticulada.

25 Los materiales de los Ejemplos 7 y 8 fueron ensayados sobre tiras de papel para determinar su persistencia. Cantidades iguales de producto activo con y sin polímero, fueron depositadas sobre tiras de papel de fil-

tro y se dejó al aire durante diversos periodos de tiempo. El contenido de producto activo fue analizado después. Los resultados se indican en la Tabla II:

Tabla II

		<u>Tanto por ciento de producto activo primitivo</u>			
		Después de 24 horas	Después de 72 horas	Después de 96 horas	Después de 144 horas
5					
10	Chlordimeform EC en agua	38	18	15	13
	Ejemplo 7	69	60	48	51
	Ejemplo 8	69	58	52	52

15 Puede apreciarse la estabilidad de las sales neutralizadas de los Ejemplos 7 y 8.

Puede prepararse una composición de tratamiento de los concentrados de los Ejemplos 7 y 8, emulsionando una parte en peso del concentrado en 1 a 20 partes en peso de agua.

20 EJEMPLO 9

Puede prepararse una composición de tratamiento diluyendo la dispersión o emulsión obtenida en cualquiera de los Ejemplos 1 ó 4 a 6 con agua suficiente para dar una concentración de polímero comprendida entre 1 y 3% en peso y añadiendo a la dispersión o solución Chlor

25
6.10.75

dimeform formulado, en una cantidad suficiente para proporcionar una concentración menor que la concentración del polímero y que está comprendida entre 0,1 y 1%.

EJEMPLO 10

5

Puede repetirse el procedimiento del Ejemplo 9 usando Zectran en lugar de Chlordimeform.

EJEMPLO 11

Puede repetirse el procedimiento del Ejemplo 9 usando dodecilguanidina en lugar de Chlordimeform.

10

Ejemplo 12

A modo de comparación de los productos de la presente invención con los de la Memoria Descriptiva de la Patente Británica Nº 1.394.990, se prepararon dos polímeros de la siguiente manera:

15

Polímero A: 55% de ácido acrílico y 45% de metacrilato de metilo

Polímero B: 90% de ácido acrílico y 10% de N-metilol-acrilamida.

20

Se aplicaron a tiras de papel de filtro mezclas de estos polímeros con Chlordimeform EC. La Tabla III muestra el tanto por ciento de recuperación del ingrediente activo después de tiempos diversos:

25

6.10.75



TABLA III

5 de recuperación de Chlordimeform de tiras de papel de filtro

Días después de la aplicación	Testigo, Chlordimeform solamente	Sal de Chlordimeform con el Polímero A	Sal de Chlordimeform con el Polímero B
1	38	46	68,8
5	14	38	-
6	12	-	52

EJEMPLO 13

Los materiales de los Ejemplos 5 y 6 fueron preparados como polímeros en emulsión y cuando se usaron en asociación con un concentrado emulsionable de Chlordimeform ("Galecron" EC), se obtuvo una mejora definida, en la estabilidad in vitro.

Por ejemplo, cuando se aplicó "Galecron" EC en agua a tiras de papel, se recuperó 13% del producto activo después de 48 horas. Cuando se aplicó "Galecron" EC en asociación con la emulsión de polímero XI del Ejemplo 6, se recuperó 38% del material activo después del mismo periodo de tiempo.

Ensayos in vivo efectuados sobre plantas,

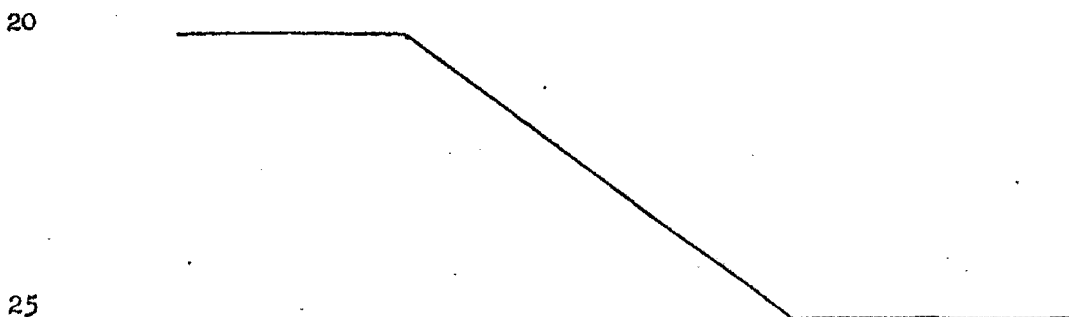
6.10.75

usando huevos de Spodoptera littoralis como especie de ensayo, mostraron que los polímeros de los tipos anteriores mejoraban la persistencia del Chlordimeform.

5 Por ejemplo, 504 horas después de rociar una solución que contenía 0,1% de ingrediente activo (Chlordimeform) sobre 60 huevos, 47 habían madurado, pero usando la misma cantidad de ingrediente activo en asociación con 1% del polímero en emulsión, no hubo maduración después del mismo período de tiempo.

10 EJEMPLO 14

El efecto del polímero sobre la reducción de la volatilidad del Chlordimeform se muestra en la Tabla IV. Se impregnaron tiras de papel de filtro con cantidades iguales de material activo procedente de Chlordimeform
15 preparado en forma de un concentrado emulsificable, y también con sales de Chlordimeform-polímero tales como las del Ejemplo 1. Las tiras de papel de 40 x 10 cm contenían o bien 5 mg de Chlordimeform base solo o con polímero. Los resultados son los siguientes:



6.10.75

Tabla IV

% de recuperación de Chlordimeform de tiras de papel de filtro

Días después de la aplicación	Testigo (5 mg de base)	Sal del polímero (5 mg de base + 5 mg de polímero)
1	42	72
2	25	60
3	25	55
4	18	51
6	14	40

EJEMPLO 15

Ensayos in vivo llevados a cabo usando plantas y comprobando el efecto de la sustancia tóxica sobre huevos de Spodoptera littoralis muestran que la sal de polímero-amidina tiene un efecto mucho más prolongado, como indica la Tabla V. En este ensayo se rociaron plantas de algodón con una concentración activa de 0,1% de Chlordimeform EC o con 0,1% de producto activo más 1% de polímero ácido del Ejemplo 1. Se usaron en cada ensayo 60 huevos. Los huevos fueron aplicados al cabo de periodos de tiempo diversos después de rociar.

Luego fueron contadas las larvas vivas después de un período de maduración adecuado.

Tabla V

Número de huevos de Spodoptera Littoralis madurados

Tratamiento	Días entre la pulverización y la deposición de huevos.					
	1	2	4	5	6	7
Chlordimeform EC, 0,1%	0	26	49	47	47	47
Chlordimeform EC más 1% de polímero ácido	0	0	0	0	1	2
Testigo sin tratar	51	60	60	60	60	60

EJEMPLO 16

Se efectuaron ensayos in vivo en huevos de Tetranychus Urticae. En estos ensayos las hojas primarias de plantas de judías fueron rociadas con diversas composiciones, comprendiendo cada una de ellas 1% de Chlordimeform EC.

En diversas etapas después de la pulverización, se dejó que durante 24 horas 100 hembras pusieran huevos sobre las hojas tratadas. A continuación se retiraron las hembras y se contaron los huevos. Se dejó que

Los huevos maduraran luego en un invernadero durante 6 a 7 días, tiempo que se encontró que era suficiente para la maduración de huevos no tratados en un ensayo testigo.

Se repitió el ensayo dos veces y se calculó el porcentaje medio de muertes. Los resultados, mostrados en la tabla VI, muestran de nuevo la mayor persistencia de las composiciones de la sal-polímero de la presente invención.

10

TABLA VI

Número de huevos muertos de T. Urticae X 100
Número de larvas vivas más muertas

15

Tratamiento con 0,1% de Chlordimeform EC más el polímero del	Días entre la pulverización y la puesta de huevos						
	0	1	2	4	7	17	24
-	83	60	31	44	6	8	12
Ejemplo 4 IV	100	100	100	99,5	93	72	32
Ejemplo 3	99	99,5	99	98	83	55	6
Ejemplo 3	99	100	90	88	80	30	19
Ejemplo 6 III	99	100	100	100	98	56	66

20

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, el día 19 de Septiembre de 1974, bajo el N° 40815/74 y 14 de Diciembre de 1974, bajo el N° 54151/74, se acoge a los beneficios del artículo 51 del

25

6.10.75

vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

5

10

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15

1ª.- Un procedimiento de preparación de una sal soluble en agua o dispersable en agua que proporciona la liberación prolongada de un producto químico agrícola, caracterizado porque se mezcla un producto químico agrícola que forma sales, con un polímero que contiene grupos ácidos.

20

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el producto químico agrícola se selecciona entre N-aril amidinas, guanidinas, fenil-formamidinas y fenil-metil-carbamatos.

25

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque el producto químico agrícola es N'-(4-cloro-2-metil-fenil)-N,N-dimetil-formamida.

6.10.75

4^a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la sal contiene un exceso de grupos ácidos.

5 5^a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el polímero es un copolímero de monómeros hidrófilos e hidrófobos.

10 6^a.- Un procedimiento según la reivindicación 5^a, caracterizado porque los monómeros hidrófilos se seleccionan entre los ácidos acrílico, metacrílico, crotonico, vinil-sulfónico, maleico y cloro-acrílico y el metacrilato de sulfoetilo, y porque los monómeros hidrófobos se seleccionan entre acrilatos de alcohol, metacrilatos de alcohol, éteres vinílicos, acrilonitrilo, estireno y acetato de vinilo.

15 7^a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 4^a, caracterizado porque el polímero consiste en monómeros hidrófilos.

20 8^a.- Un procedimiento según la reivindicación 7^a, caracterizado porque los monómeros hidrófilos se seleccionan entre los ácidos acrílico, metacrílico, crotonico, vinil-sulfónico, maleico y cloroacético.

25 9^a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el polímero incluye una pequeña cantidad de un agente de re-

6.10.75

ticulación que provocará la reticulación por secado de la sal.

5

10^a.- Un procedimiento según la reivindicación 9^a, caracterizado porque el agente de reticulación es N-metilol-acrilamida.

11^a.- Un procedimiento según la reivindicación 10^a, caracterizado porque el polímero es un copolímero de ácido acrílico y una pequeña cantidad de N-metilol-acrilamida.

10

12^a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 6^a, caracterizado porque la sal es formadora de película.

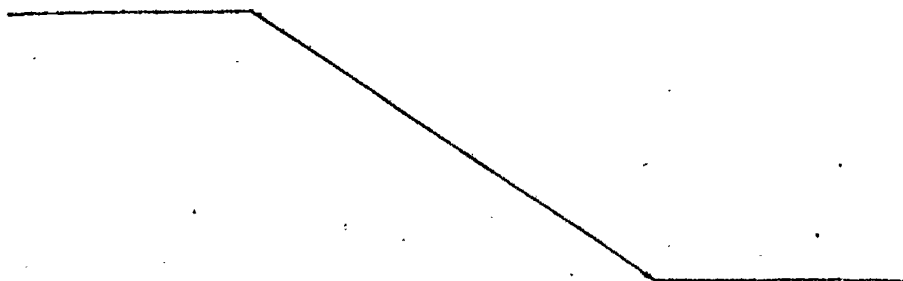
13^a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7^a a 11^a, caracterizado porque la sal es formadora de película.

15

14^a.- UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UNA SAL SOLUBLE EN AGUA O DISPERSABLE EN AGUA.

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

20



25

6.10.75

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

Madrid,

P.A.

14 OCT. 1975

Alberto de Elzaburu
por Poder.



5

10

15

20

25

6.10.75

J.E.P.