

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

| | | |
|---------|---------------------------|---------|
| (19) ES | (11) NUMERO | (10) A1 |
| (21) | 473594 | |
| (22) | FECHA DE PRESENTACION | |
| | 22 Septiembre 1978 | |

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente solicitud y en conformidad con el artículo 1.º de la Ley de Patentes de 1960.

| | | |
|-------------------|--------------------|---------------------------|
| (30) PRIORIDADES: | (32) FECHA | (33) PAIS |
| (31) NUMERO | | |
| P 27 43 485.1 | 28 Septiembre 1977 | República Federal Alemana |

| | | |
|--------------------------|----------------------------------|--|
| (47) FECHA DE PUBLICIDAD | (51) CLASIFICACION INTERNACIONAL | (62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
| | B 01 J y A 01 N | |

(64) TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR GRANULADOS DE ACCION BIOLOGICA"

(71) SOLICITANTE (S)

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

D-6230 Frankfurt/Main 80 - República Federal Alemana

(72) INVENTOR (ES)

| | | |
|------------------------|---|---|
| 1) Dr. Rudolf Heinrich | 4) Dr. Klaus-Detlef Bock | derechos a la solicitante (Ley alemana de empleados inventores de 25-7-57). |
| 2) Dr. Gerhard Frante | 5) Rolf Meyer | |
| 3) Dr. Heinz Frensch | 1) a 5) de nacionalidad alemana, han cedido sus | |
| | | |

(73) TITULAR (ES)

La misma solicitante

(74) REPRESENTANTE

D. PABLO AGUDO OBRIGON

BAD ORIGINAL

" PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR GRANULADOS DE ACCION BIOLÓGICA".

Memoria descriptiva

Es conocido producir granulados de tamaño distinto, con contenido de agentes pesticidas, empleando para ello substratos minerales naturales o substratos de procedencia vegetal. También sustancias naturales de alto grado de polimerización o compuestos a base de plásticos, se emplean para este fin.

Sobre la técnica de la producción de granulados a base de substratos minerales, así como sobre sus propiedades, informa James A. Polon en "Pesticide Formulations", editado por Wade Van Valkenburg, Marcel Dekker Inc., Nueva York, 1973, págs. 186-205. Mediante el empleo de plásticos de alto grado de polimerización en lugar de substratos puros naturales, se ha intentado retardar la cesión de las sustancias activas. También se ha ensayado adsorber agentes pesticidas en los substratos minerales o de origen vegetal mencionados más arriba, y envolver posteriormente los productos obtenidos a este respecto con sustancias más o menos fuertemente hidrosolubles.

La finalidad de estos granulados estriba en recoger agentes pesticidas, deponerlos y, una vez aplicados, cederlos más o menos lentamente al medio ambiente. De este modo deben poder las sustancias activas actuar también du-

rante un lapso de tiempo prolongado sobre parásitos anima-
les e vegetales. La cesión de la sustancia activa puede efec-
25 tuarse a este respecto de diversas maneras. Así, por ejemplo,
si la sustancia activa es suficientemente volátil y está li-
gada tan solo ligeramente al sustrato, puede ser liberada
por procesos directos de difusión. Por el contrario, si la
sustancia activa es difícilmente volátil, y el sustrato es
30 suficientemente hidrófilo, puede entonces, por ejemplo, hume-
decer la humedad actuante al sustrato, penetrar en él, y li-
berar la sustancia activa.

Finalmente es posible también embeber la sustancia
activa en sustratos, que aún y/o por medio de influjos exte-
35 ras se desintegran lentamente, liberando así lentamente la sus-
tancia activa. Naturalmente son posibles también combinaciones
de los procesos aquí citados de la liberación de la sustancia
activa.

En la solicitud de patente alemana publicada nº
40 2.238.912 se informa sobre masas polímeras degradables median-
te agua, que en sus moléculas cateniformes polímeras poseen
estructuras uréicas, pudiendo hallarse en forma líquida o só-
lida. Los compuestos polímeros líquidos pueden al mismo tie-
po ser transformados mediante tratamiento térmico en sólidos
45 duros y quebradizos. Estas variaciones se deben a agrandamien-
tos de las moléculas y respectivamente a reacciones de reti-
culación. El compuesto de acción biológica, o bien puede es-

tar incorporado al polímero en sí, o bien estar encapsulado por el polímero. Debido al tratamiento térmico a temperaturas elevadas para ello preciso, queda el procedimiento limitado exclusivamente a sustancias activas que, en las condiciones mencionadas, no reaccionan de manera irreversible con las ureas o los posibles aditivos.

En la patente de la Gran Bretaña nº 903.159 se describe la producción de pellets o granulados pequeños a base de una cera natural o sintética, aditivos y un insecticida volátil (DDVP). El insecticida se libera lentamente después de la aplicación, pasando en forma gaseosa al medio ambiente de los insectos dañinos:

En la patente de los Países Bajos nº 6.909.123 se describen fórmulas en las que se emplea cera de polietileno con un peso molecular de aproximadamente 2000, una densidad de unos 0,5 Kg/l y un punto de fusión de alrededor de 100º - 105º C. En el autoclave se le agrega a la cera fundida, a temperaturas de por encima del punto de fusión, un insecticida, obteniéndose con ello, después de la solidificación, una formulación que vuelve a ceder lentamente el insecticida.

La solicitud de patente alemana publicada Nº 2.452.217 describe la incorporación de insecticidas a base de orgánofósforo en matrices consistentes en resina terpénico-fenólica. Las resinas, con un punto de reblandecimiento de al menos 100º C, se obtienen mediante la reacción de diversos

75 terpenos, tales como dipentano, β -pineno, limoneno y diversas fracciones de terpentina, y fenoles en presencia de un catalizador de la condensación. El insecticida incorporado queda protegido así contra influencias externas perjudiciales, tales como, por ejemplo, la humedad y, según el tamaño de la superficie activa y otras condiciones, es cedido lentamente al medio ambiente.

80 Respecto al empleo de policloruro de vinilo, poliéster, poliuretano y otros plásticos similares en fórmulas pesticidas, comparése N. Cardarelli, "Controlled Release Pesticides Formulations", CRC Press Inc., 1976, págs. 139 y siguientes.

85 G.B. Aquino y M.D. Pathak, "J. Econ. Entom." 69, 5, pág. 686 (1976) describen ensayos con insecticidas en el cultivo del arroz. A este respecto se aplican insecticidas en cápsulas de gelatina, así como granulados sencillos, en las zonas de las raíces de plantas de arroz, con el fin de conseguir un retardo en la cesión de la sustancia activa a las plantas. En el cultivo del arroz desempeña este método un papel muy especial, puesto que durante el periodo de crecimiento es preciso abastecer las plantas de arroz de manera continua con insecticidas, lo que de la manera tradicional tiene lugar mediante pulverizaciones repetidas en separaciones de unos 14 días.

95 El objeto del presente invento es un procedimiento para producir pellets o granulados de acción biológica, que esté caracterizado por el hecho de que a una mezcla de subs-

trato y material biologicamente activo, se le agregan di o poliisocianatos o sus prepolimeros, y compuestos de actividad hidrogena del grupo agua y/o compuestos di- ó poli/hidroxi- y/o amino-) ó sus mezclas aptas para ser policondensadas, granulándose o paletizándose esta mezcla, y dejándose que los granulados o pellets obtenidos se endurezcan a temperaturas de 100 a 500C, con preferencia de 200 a 500C, y en especial a temperatura ambiente.

Como substratos pueden ser empleados en si todos los materiales usuales y apropiados para la producción de granulados, tales como altos polimeros orgánicos, totalmente o parcialmente sintéticos, sólidos y previamente producidos y desmenuzados, así como substratos de origen mineral, animal o vegetal, y asimismo substratos inorgánicos. Para mantener la calidad del terreno, son preferibles substratos de origen mineral o vegetal, en especial los propios del terreno o que se corrompan facilmente.

Como substratos minerales ó inorgánicos pueden utilizarse, por ejemplo, todas clases de ácido silícico, tierra de diatomeas, tierra de infusorios, silicatos y sustancias que los contengan, tales como arcilla, mica, piedra pómez, y asimismo cal, carbonatos de magnesio, clays y fosfatos dificilmente solubles, como escorias Thomas en polvo, y toda clase de carbonas.

Como altos polimeros orgánicos total o parcialmente sintéticos se pueden emplear, por ejemplo, resinas de urea,

tales como resinas de urea-formaldehído; derivados de la celulosa, tales como, por ejemplo, ésteres celulósicos; polialcoholes vínicos o polialcoholes vínicos modificados, tales como, por ejemplo, poliacetatos o polipropionatos de vinilo parcialmente saponificados.

Como sustratos de origen vegetal son apropiados sobre todo materiales vegetales como serrín, paja de cereales desmenuzada, en especial paja de maíz y de arroz, turba o sémola de maíz.

El empleo de sustratos minerales o de sustratos de origen vegetal ofrece la ventaja de que tales sustratos se descomponen o se pudren después de usados, no cargando por consiguiente adicionalmente el medio ambiente, mientras que, por ejemplo, algunos plásticos termoplásticos o duroplásticos permanecen en la tierra como sustancias extrañas no degradables biológicamente. Este hecho tiene importancia especialmente cuando, por ejemplo, por motivos técnicos, la proporción cuantitativa entre sustrato y sustancia activa tiene que ser muy grande.

Como material activo biológicamente se pueden emplear compuestos actuantes sobre el terreno, tales como, por ejemplo, insecticidas, herbicidas, fungicidas, nematocidas o algicidas sistémicos, al igual que también reguladores del crecimiento o fertilizantes, así como mezclas de las mencionadas sustancias activas biológicamente. Pueden ser utilizados como tales,

o bien disueltos en disolventes orgánicos, eventualmente bajo adición de emulgentes, agentes mojantes, sustancias hidrofobizantes u otros ingredientes conocidos por la técnica de la formulación. Biocidas y reguladores del crecimiento que por encima de 0° C no sean líquidos y solubles malamente en agua, se emplean con preferencia en solución orgánica. Preferentemente - y en analogía respecto a la técnica de los polvos humectables para aspersión - se incorporan a las mezclas de acuerdo con el invento en forma ya adsorbida, especialmente en material de adsorción altamente activo.

Como di y poliisocianatos que se poliadiccionan con los compuestos de actividad hidrógena formando un aglomerante que solidifica los pellets ó granulados, son apropiados, por ejemplo, di o poliisocianatos alifáticos, aromáticos, heterocíclicos, cicloalifáticos y aralifáticos, tales como, por ejemplo, diisocianato etilénico, diisocianato 1,4-tetrametilénico, diisocianato hexametilénico, diisocianato 1,12-dodecánico, diisocianato 2,4 y 2,6-toluilénico, 2,4' y 4,4'-diisocianato difenil metánico, 1,5-diisocianato naftilénico, poliisocianatos arílicos clorados, diisocianatos fenílicos, diisocianatos difenílicos, 1,4-diisocianato xililénico, 2,4,6-trisocianato toluénico, 1,4-diisocianato xililénico, 1,2 y 1,4-diisocianato ciclohexilénico, trisocianato 4,4',4"-trifenil metánico, isocianato polimetilénpolifenílico técnicamente puro (PAPI^(R)).

Especialmente apropiados son los prepolímeros NCO

a base de los isocianatos citados más arriba, con por ejemplo di o poliols de un peso molecular medio de 500 a 10.000. Para la obtención de tales prepolímeros son apropiados, por ejemplo, di o poliols con 3 a 6 grupos hidroxilos por molécula, o bien poliésteres, poliéteres, amidas de poliésteres, policarbonatos y/o poliacetales correspondientes, que contengan grupos hidroxilos.

Prepolímeros NCO son productos de la reacción de di o poliisocianatos con di o poliols u otros compuestos que contengan varios grupos OH. A este respecto se emplean los di o poliisocianatos con un exceso estequiométrico, de modo que los productos de la reacción producidos contengan todavía suficientes grupos NCO libres (= grupos isocianatos) que puedan reaccionar como poliisocianatos.

La obtención de los prepolímeros de isocianatos ha sido descrita, por ejemplo, en R. Vieweg, A. Hächtlen, "Kunststoff-Handbuch", tomo VII, poliuretanos, editorial Carl Hanser, Munich 1966, págs. 45 y siguientes.

Como componente de la policondensación para los mencionados isocianatos y respectivamente sus prepolímeros, hay que citar en primer término agua en calidad de compuesto de actividad hidrógena, sobre todo el agua o la humedad contenida en los substratos. Como otros componentes pueden mencionarse, por ejemplo: Alcoholes polivalentes, aminas polivalentes o también alcanolaminas. Como equivalente de los pre-

polímeros NCO pueden citarse también polioles o poliaminas
de alto peso molecular, tales como (poli)-hidroxi-políete-
res, poliésteres y poliamidas.

Ejemplos de alcoholes polivalentes son etilengli-
col, propilenglicol-(1,2) y -(1,3), isómeros del butileng-
licol, hexandiol, octandiol, 2-metil-1,3-propandiol, gli-
cerina, butantriol, trimetilalpropano, hexantriol, pentasri-
trita, manita, sorbita, polietilenglicoles, polipropilengli-
coles y polibutilenglicoles.

Ejemplos de hidroxipoliésteres utilizables resul-
tan de la reacción de ácidos policarboxílicos con alcoholes
polivalentes. Como ácidos policarboxílicos para la obtención
de tales hidroxipoliésteres son apropiados entre otros, por
ejemplo, el ácido malónico, el ácido succínico, el ácido glutá-
rico, el ácido adipico, el ácido pimélico, el ácido maleico,
el ácido ftálico, el ácido isoftálico y el anhídrido hexahí-
droftálico. Como alcoholes polivalentes para la reacción con
los ácidos policarboxílicos aquí citados, pueden servir, por
ejemplo los alcoholes polivalentes mencionados más arriba a
manera de ejemplos.

Ejemplos de amidas de poliésteres resultan, entre
otras cosas, de la reacción de los ácidos carboxílicos poliva-
lentes, saturados e insaturados citados más arriba y de sus
anhídridos, con aminoalcoholes polivalentes saturados y sin
saturar, diaminas y poliaminas.

225 Ejemplos para policarbonatos resultan, por ejemplo, de la reacción de dioles simples con diarilcarbonatos o fosgeno.

Ejemplos para poliacetales resultan, por ejemplo, de la reacción conocida de dioles o polioles con, por ejemplo, formaldehído.

230 Como ejemplos para aminas en calidad de componentes de la poliadición pueden citarse, entre otras, también las di y poliamidas siguientes:

235 Etilendiamina, trimetilendiamina, tetrametilendiamina, pentametilendiamina, hexametilendiamina, dietilendiamina, trietilentetramina, tetraetilpentamina, m-fenilendiamina, p-fenilendiamina, piperazina, metilpiperazina, dietanolamina, diisopropanolamina, trietanolamina.

240 Los isocianatos y compuestos de actividad hidrógena mencionados reaccionan, según la elección de los componentes, formando poliuretanos, poliureas o poliuretan-ureas, con lo que forman "in situ" el aglomerante que liga o mantiene unidas y/o encierra las diversas partículas del sustrato y las sustancias activas. La velocidad de la polimerización puede aumentarse de la manera en sí conocida, mediante la adición de cantidades pequeñas de aminas básicas, compuestos de alquiloestano, hidróxidos alcalinos, fenolatos y/o alcoholatos, en
245 calidad de catalizadores. Las proporciones cuantitativas de los componentes de la polimerización se eligen de la manera cono-

cida, preferentemente de modo que a un grupo isocianato le venga a corresponder aproximadamente un grupo OH o NH₂.

250 Los componentes citados de las mezclas de acuerdo con el invento se entremezclan bien, eventualmente de manera ventajosa empleando a la vez hasta partes iguales en peso de disolventes orgánicos, con relación al componente isocianato, y se siguen manipulando en dispositivos o máquinas
255 previstos para la granulación, pelletización o compactación.

Seguidamente se almacenan los granulados o pellets obtenidos durante algún tiempo, por ejemplo, algunas horas o hasta algunos días, a temperatura ambiente o, si se desea un endurecimiento más rápido, a temperaturas más altas. El final del endurecimiento se determina fácilmente comprobando
260 las constantes de resistencia mecánica. El endurecimiento suele durar por lo general 1 a 5 días.

La composición de los granulados o pellets obtenidos pueden variar dentro de amplios límites. El contenido de biocidas y de reguladores del crecimiento asciende por lo general a 0,5 hasta 10 % en peso, con preferencia a 0,5 hasta
265 5 % en peso, con relación al producto acabado, más eventualmente 1 a 10 % en peso de un disolvente orgánico, incluidos los emulgentes precisos. En compuestos muy activos, se puede
280 reducir la parte de sustancia activa a 0,5 hasta 2 % en peso. La parte de fertilizante sólido, tales como fertilizantes orgánicos, ureas o fertilizantes minerales puede ascender, por ejemplo

plo, hasta 50 % en peso, y sustituir en parte al sustrato.

275 La parte de mezcla de aglomerantes, consistente
en di o poliisocianato o respectivamente prepolímeros de iso-
cianato, así como compuestos de actividad hidrógena, asciende
por lo general a 1 hasta 30 % en peso, con preferencia a 5
hasta 20 % en peso, y en especial a 6 hasta 12 % en peso. Se
280 emplea eventualmente disuelta o suspendida en hasta partes
iguales en peso de un disolvente orgánico. Como disolventes
orgánicos hay que considerar, por ejemplo, los disolventes
inertes que se suelen emplear en la química de los isociana-
tos. Al sustrato o sustratos corresponden en las fórmulas
por lo general aproximadamente entre 30 y 70 % en peso, con
285 relación al granulado acabado.

Por el procedimiento de acuerdo con el invento se
pueden introducir, tanto sustancias hidrófobas, como también
sustancias hidrófilas, en granulados o pellets del tamaño de-
sado, de tal modo que no se esparzan por el terreno hasta
290 al cabo de un tiempo bastante prolongado, llegando a las raí-
ces de las plantas. Agentes fitosanitarios que en el agua po-
seen tan solo una estabilidad limitada, se pueden todavía en-
cerrar adicionalmente en microcápsulas, transformándose enton-
ces en pellets o granulados. Como material para las paredes
295 de tales microcápsulas, son recomendables preferentemente
productos que permitan una salida lenta de la sustancia activa

o bien que sean disueltos de manera lenta por el agua o la humedad del terreno, liberando así la sustancia activa.

Del procedimiento del presente invento se derivan,
300 entre otras, las ventajas siguientes:

1. Se pueden aplicar varias sustancias al mismo tiempo en una sola operación
2. Los pellets o granulados producidos por el procedimiento descrito ofrecen acción de depósito, de modo que no hace
305 falta repetir un tratamiento por métodos tradicionales durante la temperatura.
3. La planta es alimentada durante un determinado lapso de tiempo continuamente con la sustancia activa necesaria.
4. Las sustancias activas se aprovechan prácticamente en su
310 totalidad. Se evita una posible carga adicional del medio ambiente por excesos de sustancia activa.
5. Debido al empleo de los substratos minerales y/o vegetales naturales mencionados más arriba, se introducen en el terreno únicamente cantidades extremadamente pequeñas de
315 sustancias extrañas, que prácticamente son despreciables.
6. Debido al empleo de los aglomerantes mencionados más arriba, se producen a base de los substratos minerales o vegetales de grano fino y blandos, y de las sustancias activas, pellets que no forman polvo, resistentes a la abrasión y
320 de alta resistencia mecánica que, por ejemplo, no se disgregan durante el transporte, el almacenamiento y la apli

cación.

325 7. Debido a incluirse en el proceso de endurecimiento (de poli-
condensación) la humedad contenida por ley natural en los
componentes de la fórmula, se pueden obtener granulados y
pallets absolutamente secos.

330 Los ejemplos siguientes servirán para ilustrar el
invento, sin por ello limitarlo, puesto que son posibles am-
plias variaciones con las sustancias y componentes a emplear
conforme al invento, así como de sus proporciones cuantitati-
vas. Son decisivas para la selección de las diversas sustancias
las propiedades deseadas de los granulados o pallets produci-
dos con ellas.

EJEMPLOS DE PRODUCCION:

335 Ejemplo 1:

21 g de serrín con un contenido de humedad de 15 %
se mezclan con 20 g de caolina y 70 g de urea (en calidad de fe-
tilizante) y, bajo atmósfera protectora de gas inerte, se mue-
len en un molino de espigas (tipo Condux C ST 150) a un tamaño
340 de partícula de un diámetro medio menor de 500 μ m. Seguidamente
se agregan a una mezcla a base de 2 g de 2-sec.-butilfenil-N-
metilcarbamato y 6 g de una mezcla de hidrocarburos saturados
de un intervalo de ebullición de 255° a 320° C (Esobayol 90),
0,5 g del emulgente oxetilato de aceite de ricino con 40 unida-
345 des AsO , y 9,5 g de tierra de infusorios 12/0, el todo se mez-
cla, y después de agregar 10 g de un prepolimero de toluilendiap

350 cianato (obtenido a partir de toluilendisocianato, trimetilpropano, butandiol y poliglicol de propileno, en la relación molar de 8:3:1:1) en 12 g de xilol/etilglicolacetato (1:3), se mezcla nuevamente.

A base de esta mezcla se elaboran en una prensa rotativa para tabletas, con una potencia de presión de 5000 kg por macho, tabletas de un peso de unos 2 g y de un diámetro de 20 mm. La resistencia máxima a la presión de las tabletas se alcanzó al cabo de 2 a 3 días de almacenamiento a temperatura ambiente, y ascendió a $> 15 \text{ kp/cm}^2$. Si se almacenan las tabletas de manera correspondiente a aproximadamente 50°C, se puede alcanzar la misma resistencia a la presión ya al cabo de 10 a 15 horas.

360 Ejemplo 2

A partir de los componentes siguientes: 30 g de serrín seco, 10 g de caolina, 65 g de fertilizante mineral a base de N-P-K en la proporción de 12:12:18, 5 g de etilenglicol, 2 g de Triazophos, 5 g de la mezcla de hidrocarburos del ejemplo 1^a, 1 g del emulgente oxetilato de aceite de ricino con 40 unidades AsO, 10 g de tierra de infusorios, 11 g de isocianato polimetileno-polifenílico técnicamente puro (PAPI^(R)) en 12 g de xilol/etilglicolacetato (1:3), se elaboran, de manera análoga al ejemplo 1^a, pellets de un peso de unos 2 g y de un diámetro de 10 mm. La resistencia máxima a la presión de los pellets al cabo de 2 días de almacenamiento a temperatura ambiente

te, asciende a $> 15 \text{ kp/cm}^2$. Si se almacenan los pellets de manera correspondiente a aproximadamente 50° C , se puede alcanzar la misma resistencia a la presión ya al cabo de 10 a 12 horas.

375

Ejemplo 3:

A partir de los componentes siguientes: 25 g de sémola de maíz, 40 g de arcilla de aluminio seca, 1 g de 2-sec.-butilfenil-N-metilcarbamato, 5 g de la mezcla de hidrocarburos del ejemplo 1^a, 1 g de calcio i-dodecibencenosulfónico, 10 g de tierra de diatomeas, 10 g de un prepolímero a base de diisocianato toluilénico y hexantriol, y 8 g de metilnaftalina, se producen, de manera análoga al procedimiento del ejemplo 1^a y en una prensa excéntrica con una potencia de presión de 5000 kg por macho, pellets de un diámetro de 10 mm y un peso de 1 g. La resistencia máxima a la presión de los pellets al cabo de 1 a 2 días de almacenamiento a temperatura ambiente, ascendió a $> 15 \text{ kg/cm}^2$.

380

385

Ejemplo 4:

A base de los componentes siguientes: 40 g de serrín con un contenido de humedad de 20 %, 10 g de caolina, 10 g de urea (en calidad de fertilizante) 1 g de Triazophos como microcápsulas en 1,5 g de carboximetilcelulosa como material de las paredes, 8 g de la mezcla de hidrocarburos del ejemplo 1^a, 1 g de calcio i-dodecibencenosulfónico, 10 g de difenilmetan-4,4'-diisocianato en 15 g de xilol/etilglicolacetato

390

395

(1:3), se elaboran por el procedimiento indicado en el ejemplo 3º, en una prensa excéntrica, tabletas de un diámetro de 20 mm y un peso de 2 g. La resistencia máxima a la presión de las tabletas al cabo de aproximadamente 1 día de almacenamiento a temperatura ambiente, ascendió a $> 15 \text{ kg/cm}^2$.

Ejemplo 5:

A base de los componentes siguientes 15 g de sémola de maíz, 45 g de caolina, 1 g de Pyrazophos, 4 g de xilol técnicamente puro, 1 g del emulgente oxetilato de aceite de ricino con 36 unidades AsO , 10 g de tierra de diatomeas, así como 10 g del prepólimero citado en el ejemplo 1º en 10 g de xilol/etilglicolacetato (1:3), que se mezclan de manera análoga al ejemplo 1º, se producen en una prensa excéntrica con una potencia de presión de 5000 kg por macho, pellets de un diámetro de 20 mm. y un peso de aproximadamente 2 g. La resistencia máxima a la presión de los pellets al cabo de aproximadamente 2 días de almacenamiento a temperatura ambiente, ascendió a $> 15 \text{ kp/cm}^2$.

Ejemplo 6:

A base de los componentes siguientes: 30 g de serrín seco, 15 g de piedra pómez, 40 g de fertilizante mineral a base de N-P-K en la proporción de 12:12:18, 4 g de hexametilendiamina, 2 g de 2-sec.-butilfenil-N-metilcarbamato, 6 g de xilol técnicamente puro, 0,5 g de calcio i-dodecilsulfónico y 10 g de tierra de diatomeas, así como 10 g del prepo-

límero citado en el ejemplo 1^o en 12 g de xilol/etilglicol acetato (1:3), se producen de manera análoga al procedimiento del ejemplo 1^o, en una prensa rotativa para tabletas con una potencia de presión de 5000 kg por macho, tabletas de un peso de 2 g y de un diámetro de 20 mm. La resistencia máxima a la presión de las tabletas se alcanzó al cabo de 1 día de almacenamiento a temperatura ambiente, y ascendió a $> 15 \text{ kp/cm}^2$.

430 EJEMPLOS BIOLÓGICOS

Ejemplo 1.

Ensayos en invernadero:

Para comprobación de la eficacia biológica se llevaron a cabo los ensayos 1 y 2 en un invernadero.

435 Ensayo 1.

Plantas de arroz de 6 semanas se plantaron en recipientes de ensayo, cada una de ellas con 1 pellet obtenido conforme al ejemplo 1^o, lo que corresponde a 25 mg de 2-sec.-butilfenil-N-metilcarbamato en calidad de sustancia activa. La población con en cada caso 20 cigarras del arroz ("Nilaparvata lugens") se llevó a cabo después de 3, 7, 10, 14, 17, 21, 24, 28, 31, 35, 38, 42 y 45 días después del trasplante. Los controles se practicaron en cada caso 1 día después de la población. Las plantas de ensayo y los animales de ensayo se mantuvieron durante el ensayo a una temperatura ambiente de + 25^o C y una humedad relativa del aire de unos 60 %. El resultado ha sido recopilado en tabla 1.

tabla f.

Tabla I

| | Población al cabo de ... días | Control al cabo de días | % de mortalidad [†] |
|-----|----------------------------------|---------------------------------|------------------------------|
| 450 | 3 | 4 | 0 |
| | 7 | 8 | 33 |
| | 10 | 11 | 67 |
| | 14 | 15 | 53 |
| 455 | 17 | 18 | 63 |
| | 21 | 22 | 67 |
| | 24 | 25 | 79 |
| | 29 | 29 | 75 |
| | 31 | 32 | 77 |
| 460 | 35 | 36 | 80 |
| | 38 | 39 | 68 |
| | 42 | 43 | 73 |
| | 45 | 46 | 75 |

†) Promedio a base de 3 repeticiones

465

Ensayo 2:

Como otros test se ensayaron en las condiciones del ensayo 10, indicadas más arriba, pellets obtenidos conforme al ejemplo 20, con 25 mg de *Trichophos*-sustancia activa por pellets. El resultado ha sido recopilado en la tabla

470

2.

Tabla 2.

| | Población al cabo de días | Control al cabo de días | % de mortalidad ⁺⁾ |
|-----|---|---|---------------------------------------|
| | 3 | 4 | 27 |
| 475 | 7 | 8 | 48 |
| | 10 | 11 | 60 |
| | 14 | 15 | 87 |
| | 17 | 18 | 68 |
| | 21 | 22 | 85 |
| 480 | 24 | 25 | 88 |
| | 28 | 29 | 98 |
| | 31 | 32 | 95 |
| | 35 | 36 | 72 |
| | 38 | 39 | 88 |
| 485 | 42 | 43 | 87 |
| | 45 | 46 | 70 |

⁺⁾ Promedio a base de 3 repeticiones.

Ejemplo III.

Ensayos en campo abiertos

490

A base de los resultados de los ensayos realiza-
dos en el invernadero, conforme al ejemplo I, se llevaron a
cabo los ensayos 3 y 4 contra cigarras del arroz ("Nilaparvata
lugens") a campo abierto. Los pellets se incorporaron, en
su dosis única, y tres días después del transplante (3 DAT)

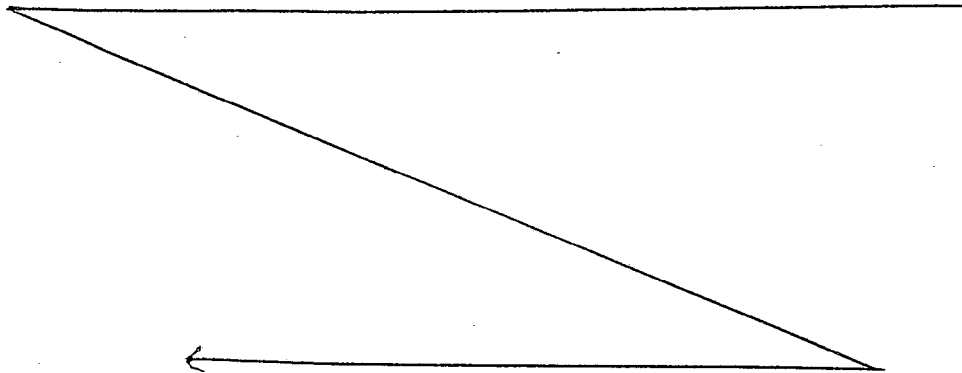
495

a las plantas jóvenes de arroz, aproximadamente a 5 cm de prog

fundidad en la zona de las raíces de las plantas. La cantidad aplicada por hectárea ascendió a 2,0 kg de sustancia activa, existiendo 160.000 plántones ("hills") por hectárea. Esto corresponde, en por lo demás iguales relaciones en los
500 ensayos 3 y 4 indicados a continuación, a una cantidad de sustancia activa de 12,5 mg por cada pellets, obtenido de acuerdo con los ejemplos 1 y 2.

Como medio comparativo se empleó en los ensayos 3 y 4 un granulado de BPMC al 4% usual en el comercio (Hop
505 cin 4 G), sustancia activa = 2-sec.-butilfenil-N-metil-carbamato. La primera aplicación se realizó de la manera usual en el lugar, 12 días después del trasplante (12 DAT), con 1,0 Kg de sustancia activa por hectárea. Tres aplicaciones más siguieron en intervalos de 15 días cada vez, de modo que
510 en total se aplicó una cantidad de sustancia activa de 4,0 kg/ha.

Se practicaron controles al cabo de 15, 19, 27, 30, 45, 71, 75, 79 y 86 DAT (días después del trasplante). Los resultados se han recopilado en la tabla 3 (ensayo 3) y en
515 la tabla 4 (ensayo 4).



T A B L A 3

| Ensayo 3 | kg de sustancia activa/ha | % de mortalidad (MG Abbott) 1) | | | | | | | | | | | | Mortalidad media % | |
|---------------------------------------|---------------------------|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------------------|--------|
| | | DAT 15 | DAT 19 | DAT 27 | DAT 30 | DAT 36 | DAT 43 | DAT 47 | DAT 50 | DAT 56 | DAT 67 | DAT 71 | DAT 75 | | DAT 79 |
| Medio comparativo (Granulado de EPAC) | 4 x 1,0 | 95 | 24 | 0 | 36 | 92 | 47 | 75 | 0 | 50 | 47 | 75 | 0 | 50 | 47 |
| Formulación de ensayo según ejemplo 1 | 2,0 | 69 | 91 | 77 | 59 | 89 | 87 | 67 | 50 | 46 | 70 | 67 | 50 | 46 | 70 |

1) % de mortalidad de larvas de "Hiloperiveta lugana"

T A B L A 4

| Ensayo 4 | kg de sustancia activa/ha | % de mortalidad (MG Abbott) 2) | | | | | | | | | | | | Mortalidad media % | |
|---------------------------------------|---------------------------|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------------------|--------|
| | | DAT 15 | DAT 16 | DAT 17 | DAT 23 | DAT 28 | DAT 30 | DAT 45 | DAT 53 | DAT 60 | DAT 71 | DAT 75 | DAT 79 | | DAT 86 |
| Medio comparativo (Granulado de EPAC) | 4 x 1,0 | 16 | 0 | 17 | 0 | 28 | 54 | 27 | 53 | 20 | 100 | 100 | 100 | - | 36 |
| Formulación de ensayo según ejemplo 2 | 2,0 | 54 | 0 | 23 | 28 | 27 | 60 | 100 | 100 | 60 | 80 | 80 | - | 47 | |

2) % de mortalidad de imagos de "Hiloperiveta lugana"

REIVINDICACIONES

540 1). Procedimiento para producir pellets o granulados
de acción biológica, caracterizado porque a una mezcla a base
de sustratos y material biológicamente activo se le agregan
di- o poliisocianatos o sus prepolímeros y compuestos de acti
545 vidad hidrógena del grupo agua y/o compuestos di- o poli(hidro
xi- y/o amino-) orgánicos, o sus mezclas aptas para ser poli_
condensadas, mezcla total que se granula o paletiza, dejándose
que los granulados o pellets obtenidos se endurezcan a tempa_
raturas de 10º hasta 60º C, con preferencia de 20º hasta 50º C,
y en especial a temperatura ambiente.

550 2). "PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR GRANULADOS DE ACCION
BIOLOGICA".

Esta Memoria consta de 23 hojas foliadas y mecanogra
fiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 22 de Septiembre de 1.978

Wd