

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

10 ES	11	NUMERO	1411	10 A1.
21		FECHA DE PRESENTACION	pre-20-12-78.	

Concedido el Registro de <sup>10</sup> 11  
con los <sup>21</sup> <sup>10</sup> A1.  
sentados en el <sup>10</sup> A1.  
tenido de la memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
52970/77	20 de diciembre de 1.977	INGLATERRA.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	ADIN	

64 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPOSICIONES INSECTICIDAS PULVERIZABLES ELECTROSTATICAMENTE.

71 SOLICITANTE (S)
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Imperial Chemical House, Millbank, Londres SW1P 3JF, Inglaterra.

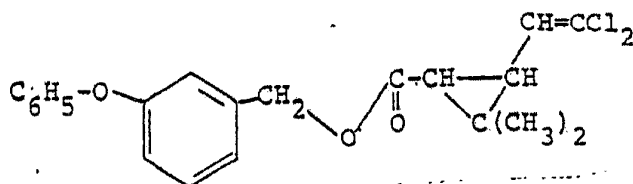
72 INVENTOR (ES)
Brian William Ypung, Ronald Alan Coffee y Michael Robert Middleton.

73 TITULAR (ES)

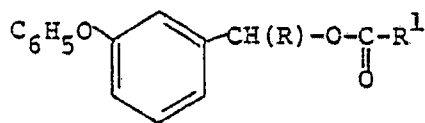
74 REPRESENTANTE
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

Esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar formulaciones insecticidas y, más particularmente, para preparar formulaciones insecticidas que contienen permetrin e insecticidas similares.

5 El permetrin es un insecticida altamente activo descubierto recientemente (patente inglesa número 1.413.491 de National Research Development Corporation) de fórmula:

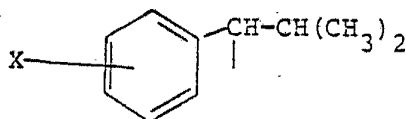


10 que tiene un amplio espectro de actividad a bajas proporciones de aplicación, siendo particularmente efectivo contra lepidópteros, y pudiendo ser igualmente utilizado ampliamente, por ejemplo, contra la lombriz del abeto y plagas del algodón. Existe un grupo de compuestos afines con propiedades generalmente  
15 similares al permetrin, que tiene la fórmula general:



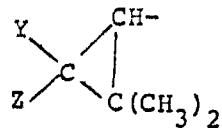
en donde R es hidrógeno o ciano, y R<sup>1</sup> es bien

(i) un grupo de fórmula:

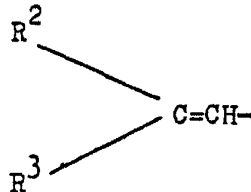


20 en donde X es hidrógeno, cloro o metilo; ó

(ii) un grupo de fórmula:



en donde Y y Z son halógeno o metilo ó Y es hidrógeno y Z es metilo o un grupo de fórmula:



5 en donde R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son cloro o bromo. Adicionalmente, al menos uno de R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> puede ser metilo o etilo, opcionalmente sustituido por uno o más átomos de halógeno. Este grupo de insecticidas es referido de aquí en adelante colectivamente como "permetrin y compuestos similares".

10 El permetrin y compuestos similares, son activos a bajas proporciones, y son adecuados para su aplicación en la agricultura por el método conocido como ULV (volumen ultra-bajo). Este método utiliza formulaciones líquidas relativamente concentradas, que contienen, por ejemplo, 5 a 50 % en peso de ingrediente activo, y una proporción de aplicación correspondientemente baja de la formulación por hectárea, por ejemplo 25-100 l/ha, en contraste con proporciones de pulverización de alto volumen más usuales de 200 a 500 l/ha, ó más. Con tales soluciones relativamente concentradas, es importante asegurar, en el mayor grado posible, que la formulación se dirija y permanezca en los puntos necesarios, es decir, sobre las plantas a pulverizar, y que en el menor grado posible sean dirigidas erróneamente sobre la tierra o arrastradas por el viento. Para éste fin, es ventajoso aplicar pulverizaciones cargadas electrostáticamente. Estas son dirigidas sobre el follaje de las plantas. Las fuerzas electrostáticas las llevan a la superficie inferior de las hojas, así como a las superfi-

15

20

25

cies más altas, y hasta es promovido el revestimiento. Hasta ahora, el pulverizado electrostático de pesticidas no ha sido adoptado ampliamente por falta de aparatos de pulverizado convenientes, de confianza y baratos. Sin embargo, puede disponerse ahora de un aparato adecuado, como se describe en la solicitud de patente británica No. 29539/76 (U.S. Ser. No. 812.440). También se ha encontrado que las pulverizaciones a volumen ultra bajo de permetrin y compuestos similares, son biologicamente más efectivas en forma de pequeñas gotitas por ejemplo, por debajo de 70  $\mu$  de diámetro. Tales gotitas están particularmente expuestas al arrastre por el viento, a menos que estén cargadas electrostáticamente.

El objeto de la presente invención es proporcionar una clase de composición insecticida particularmente adecuada para pulverizado electrostático ULV, en particular por el aparato descrito en la solicitud de patente británica No. 29539/76 (U.S. Ser. No. 812.440).

Según la presente invención se proporciona una formulación insecticida pulverizable electrostáticamente, que comprende una solución de 0,5 a 50 % de permetrin y compuestos similares (como aquí se definen) en un medio disolvente orgánico, teniendo la formulación una resistividad a 20°C en la gama  $1 \times 10^6$  a  $1 \times 10^{10}$  ohm cm y una viscosidad a 20°C de 1 a 50 centistokes. En general, con mayores valores de resistividad ( $10^8$  a  $10^{10}$  ohm cm), se prefiere utilizar mayores valores de viscosidad, por ejemplo por encima de 10 centistokes. De esta forma, se obtienen tamaños inferiores de gotitas pulverizadas.

Se ha encontrado que las soluciones según la invención, son pulverizadas fácilmente, en proporciones satisfactorias, utilizando el aparato de la solicitud de patente británica

5 nica No. 29539/76 (U.S. Ser. No. 812440) y darán una gama de tamaños medios de gotitas pulverizadas de aproximadamente 50 a 200 micras de diámetro, según la fuerza del campo electrostático aplicado a las mismas (cuanto más fuerte sea el campo más pequeñas serán las gotitas), según la velocidad de flujo a través del aparato y según otras condiciones operativas.

10 La resistividad de las soluciones según la invención, es convenientemente calculada, midiendo la resistencia de una célula de dimensiones estandar, que contiene a la solución mantenida a una temperatura de 20°C, utilizando, por ejemplo, un electrómetro Keithley. Es preferible que la resistividad de las soluciones este en la gama de  $10^6$  a  $5 \times 10^8$  ohm cm.

15 La viscosidad de las soluciones según la invención, es convenientemente calculada cronometrando el flujo de una cantidad medida de la solución a través de un orificio de tamaño conocido (como es hecho, por ejemplo, en el viscosímetro Redwood). Se prefiere que la viscosidad de las soluciones esté en la gama de 5 a 25 centistokes.

20 La resistividad y viscosidad de las soluciones, depende principalmente de las propiedades de los disolventes utilizados en su preparación, aunque vienen también afectados por la naturaleza y cantidad del insecticida disuelto.

25 Una forma de obtención de las propiedades deseadas, es mezclar disolventes que tienen varias resistividades y viscosidades. Los disolventes hidrocarbonados de alto punto de ebullición, por ejemplo "Solvesso" 150, "Isopar" L y "Exsol" D180/220, son convenientes y relativamente baratos, pero usualmente tienen bajas viscosidades (por ejemplo del orden de 3 centistokes) y altas resistividades (por ejemplo del orden de  
30  $10^{11}$  ohm cm). Para rebajar la resistividad de estos materiales,

éstos pueden mezclarse con disolventes polares tales como alcoholes y en particular disolventes cetónicos. Estos tienen resistividades inferiores, pero son también usualmente no lo bastante viscosos; por ejemplo, el disolvente de ciclohexano-  
5 na útil tiene una resistividad de aproximadamente  $2 \times 10^6$  ohm cm, pero una viscosidad de solo 3 centistokes aproximadamente. Sin embargo, la viscosidad de la solución puede ser incrementada por adición de más disolventes viscosos solubles en aceite, por ejemplo polibutenos, por ejemplo "Hyvis" (marca registrada)  
10 y productos hidrocarbonados clorados de cadena larga tal como "Cerechlor" (marca registrada) C42 ó C48. El último tiene una alta resistividad, superior a  $10^{10}$  ohm cm, y una alta viscosidad, del orden de 100 centistokes. Ajustando adecuadamente las proporciones de tres disolventes tales como éstos, se puede obtener  
15 fácilmente una solución de las propiedades deseadas.

La resistividad de disolventes y soluciones, es fácilmente afectada por la presencia de agua u otros contaminantes. No es necesario utilizar siempre materiales ultra-puros, pero solo podrán obtenerse resultados consistentes a partir de materiales de composición consistente; y las formulaciones que han sido preparadas con las propiedades deseadas, deberán ser post-protegidas de cualquier contaminación adicional, especialmente por agua.  
20

Una forma alternativa de producir una solución con las propiedades requeridas es preparar una solución de la viscosidad requerida, pero de excesiva resistividad (por ejemplo, a partir de una mezcla de hidrocarburos e hidrocarburos clorados de cadena larga), y luego dosificar esta con un agente antiestático para reducir la resistividad al nivel deseado.  
25  
30 Un agente antiestático adecuado, es vendido para utilizarse

5 como un disipador de cargas estáticas con combustibles hidro-  
carbonados, bajo el nombre "ASA"; éste consiste en una mezcla  
compleja de cationes de calcio y cromo, con varios aniones de  
ácido orgánico. También se pueden utilizar otros materiales  
similares, por ejemplo oleatos de cobre. Esta técnica no es siem-  
pre adecuada por si misma, para producir soluciones que tienen  
una resistividad por debajo de  $10^8$  aproximadamente.

10 Ejemplos de insecticidas adecuados para uti-  
lizar en las soluciones de la invención, están relacionados  
más abajo en la Tabla I. En general, la presencia de uno o más  
átomos de carbono asimétricos, así como de un anillo ciclopro-  
pano y (en alguno de los casos ) un doble enlace carbono-car-  
bono en éstos insecticidas, conduce a la posibilidad de un  
número de diferentes estereoisómeros e isómeros geométricos.  
15 La invención abarca el empleo de tanto isómeros puros como de  
mezclas de isómeros, siendo los primeros potencialmente más  
activos y siendo los segundos más baratos.

TABLA I

COMPUES- TO- No.	NOMBRE COMUN	R	R <sup>1</sup>	X	Y	Z
1	permetrin	H	(ii)	-	H	-CH=CCl <sub>2</sub>
2	cipermetrin	CN	(ii)	-	H	-CH=CCl <sub>2</sub>
3	decametrin	CN	(ii)	-	H	-CH=CBr <sub>2</sub>
4		H	(i)	p-Cl	-	-
5		H	(ii)	-	H	-CH=C(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
6		CN	(ii)	-	H	-CH=C(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
7		H	(ii)	-	H	-CH=C(CF <sub>3</sub> )Cl
8		CN	(ii)	-	H	-CH=C(CF <sub>3</sub> )Cl
9		H	(ii)	-	H	-CH=C(CF <sub>3</sub> )Br
10		CN	(ii)	-	H	-CH=C(CF <sub>3</sub> )Br
11	fenotrin	H	(ii)	-	H	-CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

Preferiblemente, la concentración de ingrediente activo no es más de 10 % en peso de la solución, si se desea, las soluciones de la invención pueden contener adicionalmente cantidades de otros ingredientes activos allí disueltos.

5 Los siguientes ejemplos ilustran la invención.

EJEMPLO 1

La siguiente solución se prepara mezclando conjuntamente los constituyentes.

<u>Ingrediente</u>	<u>Partes en peso</u>
10 Permetrin técnico	50
"Solvesso" 150	350
Ciclohexanona	100
"Cerechlor" C42	500
15 Viscosidad 21,2 centistokes; resistividad $1,2 \times 10^8$ ohm cm (ambas medidas a 20°C).	

Esta fue ensayada en el aparato ilustrado en las figuras 1-3 de la solicitud de patente británica No. 29539/76 (U.S. Serial No.812440), y atomizada muy satisfactoriamente.

EJEMPLO 2

20 Se prepara una formulación de permetrin ("Formulación A") adecuada para pulverizar a volumen ultra bajo. Esta tiene la siguiente composición.

<u>Constituyente</u>	<u>Partes en peso</u>
25 Permetrin	50
Aceite de semilla de algodón	200
"Isopar" L (nombre registrado para una fracción de parafina de alta ebullición)	750
	<hr/>
	1.000

La formulación A tiene una viscosidad de 7 centistokes y una resistividad de  $10^{11}$  ohm cm. Los intentos para pulverizarla a través del aparato ilustrado en las figuras 1-3 de la solicitud de patente británica No. 29539/76 fueron infructuosos. Por lo tanto, se modificó la composición para dar una composición de acuerdo a la invención, mezclando los siguientes ingredientes.

5

<u>Constituyente</u>	<u>Partes en peso</u>
Formulación A	700
"Cerechlor" C48	290
ASA-3 (aditivo antiestático)	<u>10</u>
	1000

10

La composición modificada tenía una viscosidad de 19,5 centistokes y una resistividad de  $2,4 \times 10^8$  ohm cm, y se pulverizó muy satisfactoriamente a través del aparato mencionado anteriormente.

15

### EJEMPLO 3

La siguiente solución se prepara mezclando conjuntamente los constituyentes.

20

<u>Ingrediente</u>	<u>Partes en peso</u>
Cipermetrin técnico	12,5
n-butanol	220
"Solvesso" 100	150
Aceite de semilla de algodón	hasta 1000

25

Esta solución se atomizó satisfactoriamente cuando se ensayó como en el ejemplo 1.

EJEMPLO 4

La siguiente solución se prepara mezclando conjuntamente los constituyentes

	<u>Ingrediente</u>	<u>Partes en peso</u>
5	Compuesto No. 8 de la Tabla 1 (mezcla de isómeros)	15
	n-butanol	220
	"Solvesso" 100	150
	Aceite de semilla de algodón	hasta 1000
10	Viscosidad 11 centistokes; resistividad $5,4 \times 10^7$ ohm cm (ambos a 20°C).	

Esta solución se atomizó satisfactoriamente cuando se ensayó como en el ejemplo 1.

EJEMPLOS 5-11

15 Se prepararon siete composiciones según la invención a partir de cipermetrin (compuesto No. 2 de la Tabla 1) mezclando conjuntamente los constituyentes. En cada caso, la solución resultante atomizó satisfactoriamente cuando se ensayó como en el ejemplo 1. El cipermetrin usado era una mezcla de isómeros de grado técnico abastecido como una solución al 34% de un disolvente hidrocarbonado "Aromasol" H. Los datos de la viscosidad se dan en centistokes y los de resistividad en ohm cm.

EJEMPLO 5

	<u>Ingrediente</u>	<u>Partes en peso</u>
25	Cipermetrin	12,5
	"Aromasol" H	25
	n-butanol	220
	"Solvesso" 100	150
30	Aceite de semilla de algodón	<u>592,5</u>
		1.000

Propiedades a 20°C: Viscosidad 11,0; resistividad  $5,4 \times 10^7$ ; densidad 0,886.

EJEMPLO 6

	<u>Ingrediente</u>	<u>Partes en peso</u>
5	Cipermetrin	12,5
	"Aromasol" H	25
	n-butanol	220
	"Isopar" L	150
	Aceite de semilla de algodón	<u>592,5</u>
10		1.000

Propiedades a 20°C: Viscosidad 12,4; resistividad  $6,0 \times 10^7$ ; densidad 0,862.

EJEMPLO 7

	<u>Ingrediente</u>	<u>Partes en peso</u>
15	Cipermetrin	12,5
	"Aromasol" H	25
	Ciclohexanona	220
	"Isopar" L	150
	Aceite de semilla de algodón	<u>592,5</u>
20		1.000

Propiedades a 20°C: Viscosidad 15; resistividad  $4,6 \times 10^7$ ; densidad 0,896.

EJEMPLO 8

	<u>Ingrediente</u>	<u>Partes en peso</u>
25	Cipermetrin	12,5
	"Aromasol" H	25
	"Isopar" L	150
	ASA 3	175
	Aceite de semilla de algodón	<u>637,5</u>
		1.000

Propiedades a 20°C: Viscosidad 50: resistividad  $4,7 \times 10^7$ :  
densidad 0,898.

EJEMPLO 9

	<u>Ingrediente</u>	<u>Partes en peso</u>
5	Cipermetrin	12,5
	"Aromasol" H	25
	"Exsol" D180/220	150
	ASA 3	175
	Aceite de semilla de algodón	<u>637,5</u>
		1.000

10 Propiedades a 20°C : Viscosidad 43: resistividad  $4,7 \times 10^7$ :  
densidad 0,898.

EJEMPLO 10

	<u>Ingrediente</u>	<u>Partes en peso</u>
	Cipermetrin	12,5
15	"Aromasl" H	25
	Ciclohexanona	220
	"Isopar" L	150
	Aceite de semilla de algodón	<u>592,5</u>
		1.000

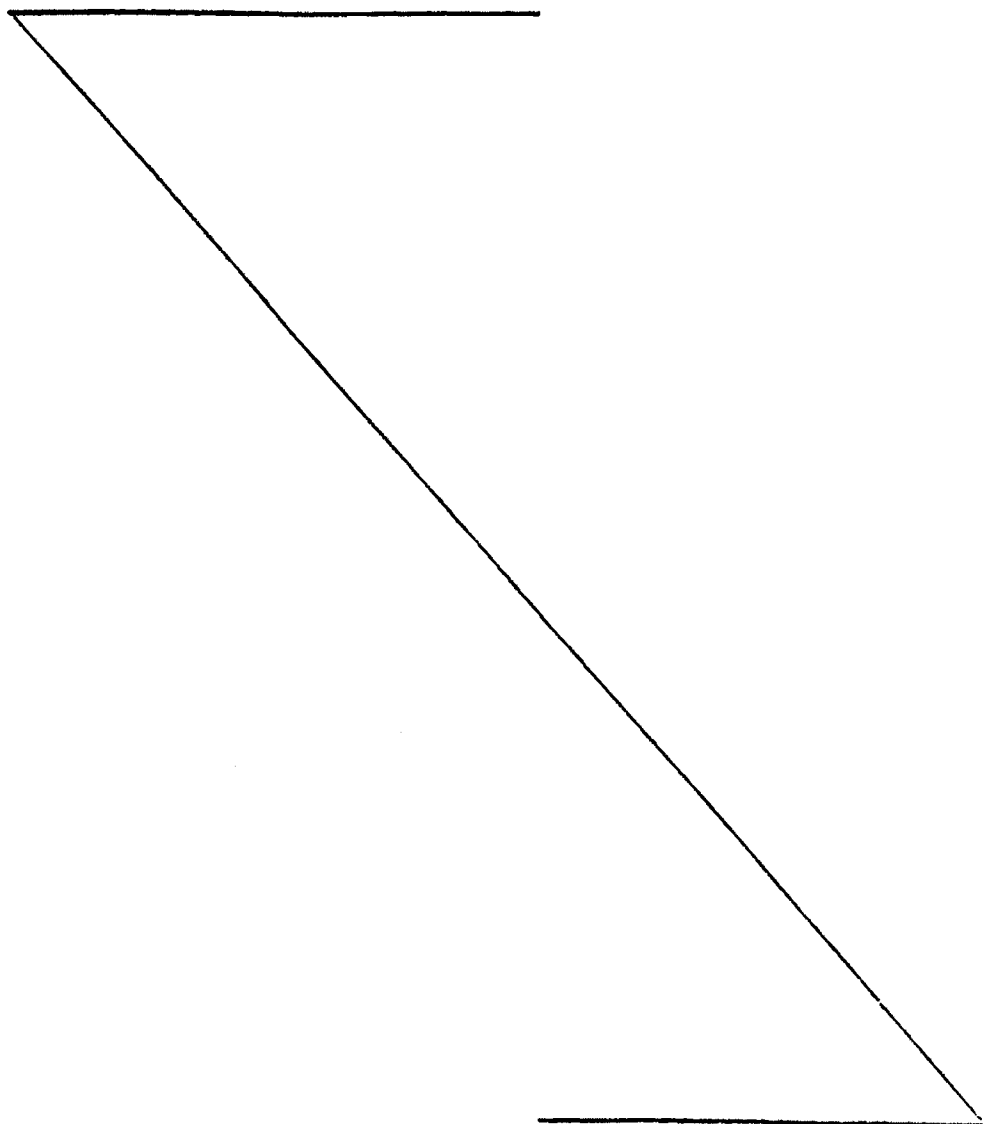
20 Propiedades a 20°C: Viscosidad 7; resistividad  $5,0 \times 10^7$ ;  
densidad 0,851

EJEMPLO 11

	<u>Ingrediente</u>	<u>Partes en peso</u>
	Cipermetrin	12,5
25	"Aromasol" H	25
	"Hyvis" 30	100
	"Isopar" L	200
	Aceite blanco	447,5
	Ciclohexanona	<u>220</u>
		1.000

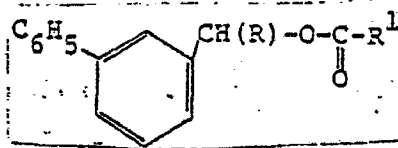
Propiedades a 20°C: Viscosidad 10; resistividad  $5,1 \times 10^7$ ; densidad 0,856.

5                    Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



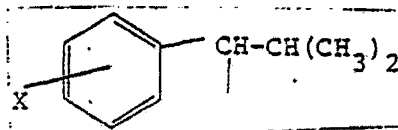
REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la preparación de composiciones insecticidas pulverizables electrostáticamente, teniendo la composición una resistividad a 20°C en la gama de  $1 \times 10^6$  a  $1 \times 10^{10}$  ohm cm, y una viscosidad a 20°C en la gama de 1 a 50 centistokes, caracterizado porque comprende disolver, en un medio disolvente orgánico, de 0,5 a 50% de un insecticida de fórmula:



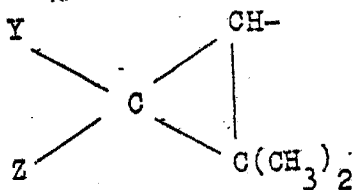
en donde R es hidrógeno o ciano, y R<sup>1</sup> es bien:

(i) un grupo de fórmula:



en donde X es hidrógeno, cloro o metilo, ó

(ii) un grupo de fórmula



en donde Y y Z son halógeno o metilo, ó Y es hidrógeno y Z es metilo o un grupo de fórmula R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>C=CH- en donde R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son cloro, bromo o metilo, ó grupos etilo opcionalmente sustituidos con uno o más átomos de halógeno.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el insecticida es permetrin, cipermetrin o decametrin.

3.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones

5 ciones 1 y 2, caracterizado porque el insecticida se disuelve en un disolvente que tiene la viscosidad deseada y una resistividad elevada y se incorpora un agente antiestético en cantidad suficiente para obtener una composición con la resistividad requerida.

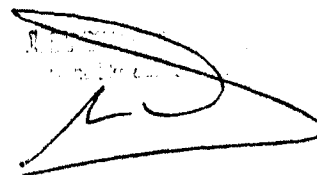
4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el insecticida se disuelve en una combinación de al menos dos disolventes que tienen las propiedades deseadas de viscosidad y resistividad.

10 5.- Procedimiento para la preparación de composiciones insecticidas pulverizables electrostáticamente, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 17 ENE. 1979

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

A handwritten signature in black ink, consisting of a large, stylized initial 'R' followed by a surname that is partially obscured by a horizontal line.