

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

19 ES	21	NUMERO	A1
	22	479.136	
	23	FECHA DE PRESENTACION	
		30-3-79	

20 PRIORIDADES:		
21 NUMERO	22 FECHA	23 PAIS
892.397	31-3-78	ESTADOS UNIDOS

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	ADIN 9/12 9 17/08	

24 TITULO DE LA INVENCION

UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PARTICULAS DE METHOMYL DE LIBERACION CONTROLADA.

71 SOLICITANTE (S)

E. I. DU FONT DE NEMOURS AND COMPANY.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Wilmington, State of Delaware, USA.

72 INVENTOR (ES)

STANLEY TOCKER, de nacionalidad estadounidense.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU.

CADUCADO

1

RESUMEN DE LA INVENCION

5

10

Esta invención se refiere a partículas insecticidas de liberación controlada, constituidas por un insecticida, por ejemplo methomyl, embebido en una matriz polimérica. Las partículas prácticamente no presentan ninguna fitotoxicidad cuando se aplican al lugar donde crecen las plantas de algodón pero presentan una capacidad inesperadamente grande de control de los insectos mediante una acción de contacto; las partículas también presentan mayor actividad insecticida residual que el insecticida por sí solo. Estas partículas pueden prepararse por diversos procedimientos diferentes.

15

20

25

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Se sabe que las partículas de insecticida pueden ser utilizadas eficazmente para controlar los insectos y controlar simultáneamente la velocidad de liberación del insecticida con objeto de reducir al mínimo cualquier efecto indeseable. Tradicionalmente, las partículas son producidas por procedimientos que implican la fusión simultánea de los pesticidas con una barrera que puede ser un polímero. Después de que se ha fundido la mezcla de polímero e insecticida, tiene lugar una operación de molienda en la que las partículas son reducidas al tamaño deseado. Este tipo de técnica está descrito en la patente canadiense 51.153 de G.C. Allen, Coppedge y colaboradores, J. Economic Entymology, 68, 508 (1976) y patente canadiense 786.777.

30

El methomyl es un importante insecticida con una amplia variedad de aplicaciones. Su nombre químico es S-metil-N(metilcarbamoiloxitioacetamida). Aunque ha sido ampliamente utilizado en diversos cultivos para destruir los insectos, sin producir ningún daño importante a las cosechas, el uso de

1 methomyl ha sido restringido en el caso del algodón. En el
pasado, aunque servía para controlar eficazmente los insectos
que afectan al algodón tales como el gusano de la cápsula,
5 el gusano del capullo, el perforador de la hoja del algodón,
la esciara de la remolacha y el saltador, el uso de methomyl
presentaba el inconveniente de su fitotoxicidad. Esto se
manifiesta en un enrojecimiento del algodón. Aunque el metho-
myl presenta una actividad inicial por contacto extraordina-
riamente alta, la actividad residual disminuye rápidamente
10 y al cabo de 2 días la acción insecticida es pequeña.

Por lo tanto, existe la necesidad de un medio de pro-
ducción de methomyl en una forma que permita destruir a los
insectos sin causar daños a un valioso cultivo, el algodón.
Además, sería conveniente mantener la elevada actividad ini-
15 cial por contacto y aumentar la actividad residual del
methomyl.

COMPENDIO DE LA INVENCION

De acuerdo con esta invención, se ha hallado inespera-
damente que las partículas de methomyl embebido en un políme-
20 ro o en una mezcla de polímeros pueden cumplir todos los
requisitos anteriores. Debe subrayarse que no todos los polí-
meros pueden utilizarse para este fin; solamente ciertos po-
límeros permiten el paso de methomyl suficiente para presen-
tar una actividad insecticida inicial y una prolongada acti-
25 vidad residual sin dañar al cultivo deseado, el algodón. Son
ejemplos de los polímeros que pueden utilizarse el poli(me-
tacrilato de metilo), el poli(metacrilato de etilo), el po-
liestireno y la etilcelulosa.

30 El polímero debe ser insoluble en agua, presentar baja
permeabilidad al agua y ser capaz de disolverse en un disol-

1 vente orgánico. El polímero utilizado también debe tener una
viscosidad inherente alrededor de 0,2 como mínimo, medida pa-
2 ra 0,25 g de polímero en 50 ml de disolvente a 20°C, emplean-
do un viscosímetro Cannon & Fenske n° 50. Asimismo, las par-
5 tículas deben fluir libremente de manera que puedan ser fá-
cilmente aplicadas.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

10 La viscosidad inherente de los polímeros que pueden uti-
lizarse en esta invención debe estar comprendida aproximada-
mente entre 0,2 como mínimo y 2,0 como máximo. Preferible-
mente, debe ser alrededor de 0,4 como mínimo.

15 Los polímeros que son eficaces en esta invención son
los siguientes: poli(metacrilato de metilo), poli(metacri-
lato de etilo), copolímeros de metacrilato de metilo con mo-
nómeros polares, etilcelulosa, acetato de celulosa, acetato-
20 butirato de celulosa, poliestireno, copolímeros de estire-
no, poli(cloruro de vinilo), copolímeros de cloruro de vi-
nilo-acetato de vinilo y poli(acetato de vinilo). No preten-
demos en absoluto limitar los polímeros a los citados en el
último párrafo.

La invención también incluye partículas constituidas
por más de uno de los polímeros anteriores.

25 En combinación con estas partículas pueden utilizarse
aditivos o diluyentes inertes en partículas, para facilitar
la transformación o ajustar la disponibilidad de methomyl
procedente de la matriz de liberación controlada.

30 Entre los diluyentes sólidos preferidos se encuentran
las sílices, caolinitas, diatomitas, montmorillonitas, alu-
minosilicatos hidratados, carbonatos de calcio, talcos,
ladrillo machacado, pirofilitas, silicatos, etc., finamente

1 divididos.

5 El diluyente puede encontrarse en una proporción de hasta aproximadamente 50 % del peso de la composición total, preferiblemente hasta del 10 % aproximadamente. El diluyente debe encontrarse en una proporción del 0,1 % como mínimo y preferiblemente alrededor de 2-3 % como mínimo.

10 En cuanto a las partículas propiamente dichas, el contenido en polímero debe ser alrededor de 10-98 % en peso, preferiblemente 30-95 % en peso y todavía mejor 40-90 % del peso de las partículas. El contenido en methomyl debe estar comprendido entre 1 y 50 %, preferiblemente 10 y 40 % y todavía mejor entre 15 y 35 %.

15 Las partículas pueden ser producidas por cualquiera de los métodos conocidos de formación de partículas con un ingrediente activo embebido en ellas, por ejemplo por fusión simultánea de un polímero y el insecticida seguido de molienda del producto al tamaño de partícula deseado. Un método que es ventajoso para el methomyl consiste en disolver el polímero y el methomyl en un disolvente como cloruro de metileno. Después se separa el disolvente a la presión atmosférica o a presión reducida en una corriente de aire, preferiblemente calentando algo. Este método permite utilizar algunos polímeros que no funden o polímeros que funden por encima de unos 100°C, que es la temperatura de descomposición del methomyl. En algunos casos, puede producirse una fase gelificada intermedia que puede ser fácilmente fragmentada con una ligera presión, reduciéndose así el grado de molienda requerido para obtener un producto que sea un polvo suficientemente fino para poder ser utilizado en esta invención. Asimismo, la molienda puede ser facilitada por el uso

20

25

30

1 de polímeros de bajo peso molecular o por el uso de aditivos que vuelven frágil al polímero, tales como sílice.

5 Después el polímero se muele por medios convencionales, por ejemplo un molino neumático, de manera que prácticamente la totalidad de las partículas tengan un tamaño menor de 300 micras en su dimensión máxima (el 90 % como mínimo).

10 En general, es preferible lavar la muestra molida con agua para eliminar el methomyl que no esté embebido. Esto reduce los efectos fitotóxicos del methomyl libre sobre las plantas de algodón. Si se desea una actividad inicial extraordinariamente alta, puede ser necesario evitar la etapa de lavado para dejar pequeñas cantidades de methomyl sin embeber en la composición en partículas.

15 Otro procedimiento implica el secado por atomización de la solución antes mencionada de methomyl-polímero. Este procedimiento es ventajoso cuando la molienda es indeseable o antieconómica, como ocurre con algunos polímeros relativamente blandos o de bajo punto de fusión.

20 El método preferido para la producción de las partículas se encuentra en la solicitud de patente estadounidense copendiente número de serie 892.396, presentada el 31 de Marzo de 1978, del mismo autor, cuya descripción se incorpora aquí por referencia.

25 En pocas palabras, la invención en la solicitud de patente copendiente es la siguiente:

Inicialmente se disuelven el methomyl y un polímero en uno o más líquidos orgánicos.

30 El polímero debe ser insoluble en agua, poco permeable al agua y capaz de disolverse en un disolvente orgánico, disolvente que también debe ser utilizado para disolver el me-

1 thomyl. El polímero también debe tener una viscosidad inherente alrededor de 0,2 como mínimo. El polímero más preferido es el poli(metacrilato de metilo). Los disolventes preferidos son cloruro de metileno, tricloroetileno, dicloruro de etileno y percloroetileno.

5 Después la solución se mezcla por cualquier método convencional de alto grado de cizallamiento, tal como agitación en una mezcladora Waring, un molino coloidal o similar, con un no disolvente (preferiblemente hexano) o una mezcla de no disolventes del methomyl y del polímero. Otro procedimiento, más adecuado para una operación continua, consiste en realizar la mezcla continuamente en una mezcladora estática de gran turbulencia, por ejemplo una mezcladora en T o de cápsula. El disolvente debe ser miscible con el no disolvente. Casi inmediatamente precipitan de la solución partículas de polímero impregnadas de methomyl. Se prosigue la agitación con alto grado de cizallamiento durante la mezcla del no disolvente con la solución de polímero-methomyl. Después el precipitado resultante se lava para separar el disolvente y el methomyl libre o no embebido. La operación de lavado es opcional si se desea disponer de methomyl libre por alguna razón. Las partículas se recuperan por filtración o cualquier otro medio convencional y se secan.

15 Las partículas son de forma irregular y su tamaño suele ser inferior a unas 300 micras en su dimensión más larga. Típicamente, por lo menos alrededor del 90 % de las partículas son de menos de 300 micras en su dimensión más larga y mayores de 5 micras en su dimensión más corta.

20 Las partículas resultantes pueden ser aplicadas con especial éxito a las plantas de algodón, donde la fitotoxicidad

1 resulta mínima. Asimismo, la actividad inicial del methomyl
de liberación controlada es bastante alta. La actividad re-
sidual de las composiciones de methomyl-polímero es supe-
5 rior a la del methomyl solo, reduciéndose con ello el núme-
ro de aplicaciones necesarias para controlar en las plantas
de algodón las infestaciones de insectos.

Los siguientes ejemplos son ilustrativos de esta inven-
ción. Salvo indicación en contrario, todas las partes se
dan en peso y todas las temperaturas en °C.

10 EJEMPLO 1

Una solución agitada de 16,4 g de methomyl y 40,0 g de
poli(metacrilato de metilo) Elvacite^(R) 2010 (Du Pont) en
100 ml de cloruro de metileno se trata gota a gota con 92
15 ml de hexano. La solución agitada se agrega gota a gota, a
lo largo de un periodo de 10 minutos, sobre una solución de
10 g del agente tensoactivo Emcol^(R) 14 (Witco Chemical
Company) en 500 ml de hexano a -20° y se agita a gran ve-
locidad (más de 1000 rpm) en una mezcladora Waring de alto
grado de cizallamiento. Se dejan sedimentar las partículas
20 sólidas formadas, se decanta la fase líquida y el sólido re-
sultante se agita bajo alto grado de cizallamiento con 300
ml de hexano a 0°, que elimina el cloruro de metileno y endu-
rece las partículas. Las partículas sólidas, todas las cua-
les atraviesan un tamiz de 60 mallas de las Normas de Esta-
dos Unidos (apertura de malla aproximadamente 250 micras)
25 se filtran, se secan en un embudo de succión, se lavan con
1 litro de agua conteniendo trazas del detergente laurilsul-
fato sódico y se secan en una corriente de aire, sucesiva-
mente. El producto contiene alrededor de 20 % de methomyl,
30 determinado por análisis infrarrojo.

EJEMPLO 2

1 Se sigue el procedimiento del Ejemplo 1 utilizando po-
li(metacrilato de metilo) de alto peso molecular Elvacite^(R)
2041. El producto contiene 21 % de methomyl y no es tan fi-
5 no como el del Ejemplo 1.

EJEMPLO 3

10 Se sigue el procedimiento del Ejemplo 1 utilizando una
solución de polímero en la que se dispersan 2,0 g de sílice
Cab-O-Sil^(R) (Cabot Corporation), 8,0 g del Elvacite^(R) 2010,
4,1 g de methomyl y 100 ml de cloruro de metileno. El pro-
ducto en partículas contiene aproximadamente 20 % de me-
thomyl.

EJEMPLO 4

15 Se sigue el procedimiento del Ejemplo 1 empleando po-
liestireno (Monsanto 314 - Natural) como polímero. El pro-
ducto contiene 18 % de methomyl.

EJEMPLO 5

20 Se sigue el procedimiento del Ejemplo 1 empleando po-
li(metacrilato de etilo y metilo) (Elvacite^(R) 2042) como
polímero. El producto contiene 17 % de methomyl.

EJEMPLO 6

25 Se sigue el procedimiento del Ejemplo 1 empleando una
solución de 10,0 g de poli(acetato de vinilo) (Polysciences
Company) y 3,75 g de methomyl en 100 ml de cloruro de me-
tileno, en la que se agitan 5,0 g de sílice sintética Cab-
O-Sil^(R). El producto contiene 11 % de methomyl.

EJEMPLO 7

30 Se sigue el procedimiento del Ejemplo 1 empleando
5,0 g de poli(metacrilato de metilo) (Elvacite^(R) 2010),
5,0 g de poliestireno (Monsanto 314-Natural) y 4,1 g de

1 methomyl en una solución de 100 ml de cloruro de metileno y 50 ml de hexano. Se emplean 5 g de Emcol^(R) 14 en la fase hexánica fría. El producto contiene 22 % de methomyl.

EJEMPLO 8

5 Se sigue el procedimiento del Ejemplo 1 empleando 10,0 g de Elvacite^(R) 2010 y 15,0 g de methomyl en una solución de 100 ml de cloruro de metileno y 50 ml de hexano. El producto, que contiene alrededor de 30 % de methomyl, se extrae sucesivamente con dos porciones de 250 ml de agua inicialmente, de nuevo al cabo de 10 semanas y de nuevo se extrae análogamente al cabo de un total de 22 semanas de envejecimiento en las condiciones ambiente. El lavado final separa menos de 0,01 g de methomyl. Se utiliza secado en corriente de aire después de cada lavado. La concentración final de methomyl es del 20 %.

EJEMPLO 9

15 Se sigue el procedimiento del Ejemplo 1 empleando etilcelulosa como polímero (Ethocel^(R), Dow Chemical Company) en 125 ml de cloruro de metileno. El producto contiene 17 % de methomyl.

EJEMPLO 10

20 Una solución de 1,0 g de poli(metacrilato de metilo) (Elvacite^(R) 2010) y 1,5 g de methomyl en 20 ml de cloruro de metileno se destila en un evaporador rotatorio a 30°. El producto sólido se muele hasta formar un polvo fino, se tamiza a través de un tamiz de 50 mallas y después se lava con unos 250 ml de agua y se seca. El análisis infrarrojo indica la presencia de alrededor del 30 % de methomyl embebido en el polímero.

25

30

EJEMPLO 11

Se repite el procedimiento del Ejemplo 10 empleando poliestireno (Monsanto 314-Natural) como material polimérico. Se encuentra en el producto aproximadamente 29 % de methomyl.

UTILIDAD

Los productos en partículas de esta invención son útiles como insecticidas y se aplican como polvo fino o como polvo dispersable en agua. Son especialmente útiles para el control de los insectos en el algodón.

La planta de algodón padece muchas plagas de insectos, contribuyendo todas ellas a reducir la cosecha de algodón de siembra que puede ser recogida. Algunos insectos, como los áfidos y los pulgones de las plantas, se alimentan del jugo y retrasan el crecimiento de la planta. Otros, como el perforador de la hoja del algodón, la esciara de la remolacha y el saltador, se alimentan del follaje y reducen el número de cápsulas que la planta puede producir o madurar. Todavía otros, como los gusanos de los capullos y los gusanos de la cápsula, se alimentan del fruto en la última parte de la temporada de desarrollo y reducen directamente o destruyen la cosecha. Estas últimas plagas son consideradas por muchos entre las plagas más graves de insectos de la agricultura actual.

El methomyl ejerce un excelente control de un gran número de plagas de insectos y es especialmente eficaz sobre el complejo gusano del capullo/gusano de la cápsula. Cuando se aplica directamente al algodón, sin embargo, parte del producto es absorbido por las hojas del algodón y degradado. En unos pocos días, las proporciones de aplica-

1 ción recomendadas han perdido una parte de su eficacia. Ba-
jo ciertas condiciones de cultivo, la aplicación de methomyl
a la mayoría de las variedades de algodón produce un efec-
to de enrojecimiento incluso con proporciones de aplicación
5 moderadas. Es más probable que se produzca enrojecimiento
con grandes proporciones de aplicación y programas de pulve-
rización intensivos. Los cultivadores generalmente prefieren
que su algodón presente un aspecto verde oscuro.

10 Las partículas de esta invención retrasan considera-
blemente la absorción del methomyl por el follaje de las
plantas pero proporcionan una fuente fácil para la cutícula
o el estómago del insecto. De aquí que las plantas de algo-
dón resulten protegidas de los daños causados por los insectos,
15 teniendo sólo una oportunidad mínima de absorber me-
thomyl. La menor absorción por parte de la planta conduce
a una menor degradación del methomyl y a evitar el enrojeci-
miento en las plantas de algodón. El methomyl queda sobre
la planta disponible para controlar los insectos durante un
periodo de tiempo considerablemente mayor. El uso de las par-
20 tículas de esta invención conduce a un control mejorado de
los insectos, reduce el enrojecimiento del algodón y aumen-
ta la acción insecticida residual. Se requiere menos metho-
myl para conseguir un nivel dado de control de los insectos,
con la consiguiente economía y menor dispersión del insecti-
cida a la biosfera.

25 Las partículas de esta invención controlan fácilmente
los insectos pestíferos pertenecientes a los siguientes
ordenes: Lepidópteros, homópteros, hemipteros, dípteros y
coleópteros. Más específicamente, entre los insectos contro-
30 lados por las composiciones de esta invención, se encuentran,

1 aunque sin limitarse solo a éstos, los siguientes: gusano
de la cápsula del algodón (Heliothis zea), gusano del capullo
del tabaco (Heliothis virescens), esciara del sur (Spodoptera
5 eridania), saltador de la soja (Pseudoplusia includens),
esciara de la remolacha (Spodoptera exigua), áfido del algo-
dón (Aphis gossypii), chinche marrón de las plantas (Lygus
lineolaris) y moscas blancas (Trialeurodes esp. y Bemisia
tabaci).

10 Los insectos son controlados mediante la aplicación de
las partículas en cualquier formulación conveniente al lugar
de la infestación, al área que se desea proteger o a las pes-
tes propiamente dichas. Para controlar los insectos en los
cultivos agrícolas, las partículas se aplican generalmente
15 al follaje o a otras partes de la planta que están infesta-
das o que han de ser protegidas. Las cantidades efectivas a
aplicar dependen de la especie que haya de ser controlada,
de su fase vital, de su tamaño y situación, de la cantidad
de lluvia, de la época del año, de la humedad, temperatura,
tipo de aplicación y otras variables. En general, pueden ser
20 necesarios de 0,0625 a 4 kg/Ha del ingrediente activo para
controlar los insectos en agricultura, siendo suficientes
habitualmente unas proporciones de 0,125 a 2 kg/Ha. Las pro-
porciones preferidas para controlar las pestes en el algodón
están comprendidas entre 0,125 y 1 kg/Ha.

25 Las partículas de esta invención pueden ser utilizadas
tal como están o pueden ser formuladas en las formas con-
vencionales como polvos finos, polvos mojables o similares. Pue-
den mezclarse con diluyentes y/o agentes tensoactivos. Los
diluyentes adecuados son vehículos minerales como arcillas,
30 talcos, pirofilitas, aluminosilicatos hidratados, sílices

1 finas, etc y vehículos orgánicos como serrín de madera o
serrín de cáscara finamente divididos. Los agentes tensoacti-
vos como agentes humectantes, agentes dispersantes, agentes
antiespumantes y similares pueden utilizarse solos o en com-
5 binación, especialmente si la aplicación ha de realizarse
mediante una pulverización acuosa.

La aplicación de los pesticidas a las plantas puede
realizarse en seco o pulverizándolos en un vehículo acuoso
u oleoso. Con frecuencia es conveniente utilizar agentes
10 tensoactivos en el vehículo acuoso u oleoso para mejorar la
dispersión y el grado de mojado y estos agentes tensoactivos
pueden ser agregados a la formulación o mezclados en el tan-
que de pulverización. Pueden utilizarse dispersiones acuosas
concentradas, conteniendo hasta un 20 % del polvo en la pul-
15 verización o dispersiones diluídas que contienen solamente
80 ppm de polvo.

Las partículas de esta invención pueden mezclarse con
fungicidas, bactericidas, acaricidas, nematocidas, insecti-
20 cidas u otros compuestos biológicamente activos, con objeto
de conseguir los resultados deseados con un gasto mínimo de
tiempo, esfuerzo y material. Las cantidades de estos mate-
riales biológicamente activos agregadas por cada parte en
peso del compuesto de esta invención pueden variar aproxi-
madamente entre 0,05 y 25 partes en peso. Los agentes ade-
25 cuados de este tipo son muy conocidos por los expertos en
este campo. Algunos están citados a continuación:

Fungicidas:

2-bencimidazolcarbamato de metilo
disulfuro de tetrametiltiuram (thiuram)
30 acetato de n-dodecilguanidina (dodine)

1 etilen-bis-ditiocarbamato de manganeso (maneb)
1,4-dicloro-2,5-dimetoxibenceno (chloroneb)
1-(butilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo
(benomyl)

5 N-triclorometiltiotetrahidroftalimida (captan)
N-triclorometiltioftalimida (folpet)

Bactericidas:

sulfato de cobre tribásico
sulfato de estreptomicina

10

Acaricidas:

éster del ácido 3,3-dimetilacrílico con 2-sec-butyl-4,6-dinitrofenol ("Morocide")

6-metil-1,3-ditiolo {2,3-β}quinolin-2-ona ("Morestan")

4,4'-diclorobencilato de etilo (Chlorobenzilate^(R))

15

1,1-bis(p-clorofenil)-2,2,2-tricloroetano (Kelthane^(R))

bis(pentacloro-2,4-ciclopentadien-1-ilo) (Pentac^(R))

hidróxido de triciclohexilestaño (Plictran^(R))

Nematocidas:

20

1-(dimetilcarbamoil)-N-(metilcarbamoiloxi)tioformimidato de S-metilo (Vydate^(R))

1-carbamoil-N-(metilcarbamoiloxi)tioformimidato de S-metilo diéster de ácido N-isopropilfosforamídico con O-etil-O'-(4-(metiltio)-m-tolilc} ("Nemacur")

Insecticidas:

25

éster (dimetilfosfato) de 3-hidroxi-N-metilcrotonamida (Azodrin^(R))

ácido metilcarbámico, éster con 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranol (Furadan^(R))

30

éster O',O'-dimetílico del ácido O-(2,4,5-tricloro-α-(clorometil)bencil} fosfórico (Gardona^(R))

1 ácido 2-mercaptosuccínico, éster dietílico, S-éster con el
éster dimetílico del ácido tionofosfórico (Malathion^(R))
ácido fosforotioico, éster O,O-dimetílico, O-p-nitrofenílico
(methyl parathion)

5 ácido metilcarbámico, éster con α -naftol (Sevin^(R))
O-(metilcarbamoil)tioacetohidroxamato de metilo (methomyl)
N'-(4-cloro-o-tolil)-N,N-dimetilformamidina (Galecron^(R))
O-(2-isopropil-4-metil-6-pirimidil)fosforotioato de O,O-di-
etilo (Diazinon^(R))

10 octaclorocanfeno (toxaphene)
fenilfosfonotioato de O-etilo y O-p-nitrofenilo (EPN)
4-cloro- α -(1-metiletil)bencenoacetato de ciano(3-fenoxife-
nil)metilo (Pydrin^(R))

15 (+)-cis,trans-3-(2,2-dicloroetenil)-2,2-dimetilciclopropano-
carboxilato de (3-fenoxifenil)metilo (Ambush^(R))
S-(p-clorofenil)etilfosfonoditioato de O-etilo (Curacron^(R))
ácido fosforotiolotiónico, éster O-etil-O-[4-(metiltio)fenil
S-n-propílico}(Bolstar^(R))

EXPERIMENTO I

20 El follaje de una plantas de judía Red Kidney en la
fase de dos hojas (8 días después de la siembra) se pulveri-
za hasta chorrear con dispersiones de los preparados citados
a continuación. Las dispersiones se preparan agitando canti-
dades adecuadamente pesadas de los polvos en agua conteniendo
25 laurilsulfato sódico en una proporción de 1:5000 y diluyendo
de nuevo hasta 100 ml. Después de secar, se cortan las hojas
y se colocan en discos Petri de 10 cm, tapados, junto con
papel de filtro húmedo para conservar su turgencia. En cada
30 disco se colocan 10 larvas de la esciara del sur. Las unida-
des de ensayo se mantienen en un recinto mantenido a $77^{\circ} \pm$

1 2°F (25° ± 1,1°C) al 55 ± 5 % de humedad relativa. Los resultados se registran al cabo de 2 días y se encuentran a continuación.

5

Tratamiento	Concentración de la pulverización (ppm) de ingrediente activo	Mortalidad (%) (2 días)
Control de methomyl	100	5
Producto del Ejemplo 1 (20 % ingrediente activo)	100	100
10 Producto del Ejemplo 10 (30 % ingrediente activo)	100	100
Producto del Ejemplo 11	100	100
Sin tratamiento	-	-

EXPERIMENTO II

15 Se realiza un experimento que es similar en todos los aspectos al Experimento I, a excepción de que las hojas se cortan de las plantas y se administran a las larvas de la esciara del sur a diversos intervalos, en lugar de hacerlo inmediatamente. Los resultados son evaluados dos días más tarde.

20

Tratamiento	Concentración de la pulverización (ppm) (ingrediente activo)	Mortalidad, % (días)			
		2	5	7	9
Control de methomyl	100	0-15	0	0	0
Producto del:					
25 Ejemplo 1	100	100	-	93	90
	50	-	90	-	-
Ejemplo 2	100	100	95	-	-
Ejemplo 3	100	90	-	-	-
Ejemplo 4	100	90	-	-	-
Ejemplo 5	100	95	-	90	-
30 Ejemplo 6	100	70	-	-	-

1

Tratamiento	Concentración de la pulverización (ppm) (ingrediente activo)	Mortalidad, % (días)			
		2	5	7	9
Producto del:					
Ejemplo 7	100	100	-	-	-
Ejemplo 8	100	100	-	100	-
	50	100	-	100	-
Ejemplo 9	100	80	-	-	-
Ejemplo 10	100	100			
Ejemplo 11	100	100			
Sin tratamiento	-	0			

5

10

EXPERIMENTO III

Se vierten porciones de 50 ml de las dispersiones del material de ensayo preparadas por el procedimiento descrito en el Experimento I sobre 10 larvas de esciara del sur colocadas en un embudo Buchner (8 cm de diámetro). Después las larvas se transfieren utilizando fórceps a placas Petri que contiene papel de filtro humedecido y una hoja de judía cortada como alimento. Los resultados se determinan dos días más tarde.

15

20

Tratamiento	Concentración (ppm)	Mortalidad, % (2 días)
Producto del Ej. 1	100	100
Sin tratamiento	-	-

EXPERIMENTO IV

Se realiza un experimento que es similar en todos los aspectos al descrito en el Experimento I, a excepción de que las hojas cortadas se administran a los saltadores de la soja. Se obtiene un control excelente.

25

30

1

Tratamiento	Concentración de la pulverización (ppm) (ingrediente activo)	Mortalidad, % (2 días)
Producto del Ej. 1	200	100
	100	80

5

EXPERIMENTO V

Unas plantas de algodón en macetas, de 25 cm de altura aproximadamente y con 3-4 hojas verdaderas, se pulverizan hasta chorrear con dispersiones acuosas de composiciones de esta invención a 500 ppm. Las dispersiones pulverizadas contiene laurilsulfato sódico a una concentración de 1:5000. Otra serie de plantas se trata de forma similar con methomyl. Después de secas, las plantas se introducen en el invernadero y se mantienen allí para observarlas.

10

15

Tratamiento (500 ppm I.A.) ¹	Clasificación ²	
	7 días	8 días
Producto del:		
Ejemplo 1	R trazas	-
Ejemplo 2	R trazas	-
Ejemplo 3	2R	-
Ejemplo 4	0,5R	-
Ejemplo 5	-	0,2R
Ejemplo 6	-	0,2R
Ejemplo 10	-	0,2R
Control de methomyl	3R	-
Sin tratamiento	0	-

20

25

1 I.A. = Ingrediente activo.
2

R es el efecto típico del methomyl, es decir, enrojecimiento de las hojas más antiguas, ligero arrugado y picado negro de las hojas más jóvenes. La clasificación se realiza sobre la base de 0-10, donde 10 indica que toda la superficie de la hoja está implicada.

30

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

REIVINDICACIONES

5 1. Un procedimiento para la preparación de partículas de methomyl de liberación controlada que consiste esencialmente en disolver un polímero insoluble en agua que tiene una viscosidad inherente de por lo menos 0,2 y methomyl en un disolvente orgánico, mezclar con agitación con alto grado de cizallamiento la solución resultante con un disolvente para dicho methomyl y dicho polímero, siendo dicho disolvente miscible con dicho m-disolvente y por lo cual se forman partículas de polímero con methomyl impregnado en ellas y se recuperan las partículas.

15 2. Un procedimiento según la reivindicación 1 en el que las partículas se lavan previamente a su recuperación para separar el methomyl libre.

3. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el polímero tiene una viscosidad específica de por lo menos 0,4.

20 4. Un procedimiento según la reivindicación 1 donde el polímero es poli(metacrilato de metilo).

5. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el polímero es poli(metacrilato de etilo).

25 6. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el polímero es poliestireno.

7. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el polímero es poli(acetato de vinilo).

8. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el disolvente es un alifático halogenado.

30 9. Un procedimiento según la reivindicación 8,

1 donde el no-disolvente es alcano C₅-C₈.

10. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el methomyl está presente en una cantidad de alrededor de 1-50%.

5 11. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el polímero está seleccionado del grupo formado por terpolímero acrilonitril-butadien-estireno, poli(cloruro de vinilo) modificado, mezclas de policarbonato, poli(metaacrilato de metilo), poli(metaacrilato de etilo), copolímeros de metacrilato de metilo o metacrilato de etilo con otros monómeros no saturados, caseína, etil celulosa, acetato de celulosa, acetato-butirato de celulosa, epoxis, copolímeros de etileno tales como ácido de metacrilico-acetato de vinilo etileno y copolímeros de ácido de etileno-acrílico, polímeros de metilpenteno, oxidos de fenilen modificado, poliamidas, formaldehidos de melamina, formaldehidos de fenol, resinas fenólicas, policarbonatos, poliésteres, poliestireno y sus copolímeros, formaldehido de urea, uretanos, cloruro de polivinil, copolímeros de acetato de vinilo o acetatos de polivinilo.

15 12. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el polímero es poli(metaacrilato de metilo), el disolvente es cloruro de metileno, el no-disolvente es hexano y las partículas son de forma irregular y por lo menos un 90% de las partículas tienen una dimensión máxima de longitud de menos de 300 micras.

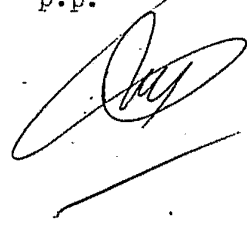
20 13. Un procedimiento según la reivindicación 12, donde previamente a la recuperación las partículas se lavan con un no-disolvente y agua.

30 14. Se reivindica por último como objeto sobre

1 el que ha de recaer la Patente de Invención que se solici-
ta: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PARTICULAS DE
METHOMYL DE LIBERACION CONTROLADA.

5 Todo conforme queda descrito y reivindicado en
la presente memoria descriptiva que consta de veintidos pá-
ginas mecanografiadas.

Madrid 30 de marzo de 1979
BERNARDO UNGRIA
P.P.



10

15

20

25

30