



ESPAÑA

10 ES 11 21 22	NUMERO 483.957/9	10 A1
	FECHA DE PRESENTACION 6-9-79	

PATENTE DE INVENCION

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

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 53/110942/78	32 FECHA 8-9-78	33 PAIS Japón
--	--------------------	------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL A01N 9/20	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	---	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA SUSPENSION ACUOSA PESTICIDA.

71 SOLICITANTE (S) SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED
--

DOMICILIO DEL SOLICITANTE No. 15, Kitahama 5-chome, Higashi-ku, Osaka-shi, Osaka. JAPON
--

72 INVENTOR (ES) Yukikazu Okamoto y Manabu Tagami.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU.

RESUMEN DE LA INVENCION

Una suspensión acuosa pesticida con excelente estabilidad de dispersión que contiene, como ingrediente pesticidamente activo, un N-metil- o N-fenil-carbamato que es sólido y tiene una solubilidad en agua de 10 a 10.000 ppm a la temperatura ambiente, suspendido en agua en estado finamente dispersado junto con un agente tensoactivo con un balance hidrófilo-lipófilo (BHL) inferior a 5 y alcohol polivinílico con un grado de hidrólisis de 70 a 90 moles por ciento aproximadamente y un grado de polimerización de 300 a 2600 aproximadamente, como agentes dispersantes, en presencia de etilenglicol y parafina líquida como estabilizantes de la dispersión.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION1. Campo de la Invención

Esta invención se refiere a una suspensión acuosa pesticida estable de un N-metil- o N-fenil-carbamato como ingrediente pesticidamente activo.

2. Descripción de la técnica anterior

Las formulaciones pesticidas convencionales que se aplican como diluciones acuosas están constituidas por un concentrado emulsionable, un polvo mojable y una suspensión (o una formulación fluida) que tienen sus propias características y, por lo tanto, se utilizan para diferentes fines. La suspensión, especialmente la suspensión acuosa, se considera más adecuada y ventajosa que las otras dos formulaciones debido a que permite emplear agua en lugar de un disolvente orgánico. Los disolventes orgánicos presentan riesgos potenciales para los animales y plantas beneficiosos y frecuentemente presentan problemas de inseguridad en las operaciones de

1 manufactura, almacenamiento, transporte y aplicación en cam-
po. Las suspensiones acuosas permiten realizar en un sistema
húmedo todas las operaciones desde la manufactura hasta la
aplicación en campo, eliminando así los inconvenientes produ-
5 cidos por el transporte de las partículas de polvo de la for-
mulación y pueden ser preparadas a menor coste a partir de
materiales más baratos. Sin embargo, la suspensión presenta
el grave problema de la retención de sus propiedades físicas,
lo que impide su uso extenso. Cuando las formulaciones se al-
10 macenan durante períodos de tiempo prolongados, las partícu-
las dispersas se hacen mayores o se separan de la dispersión
formando sedimentos. Por lo tanto, constituiría una gran con-
tribución a este campo la resolución de este problema y la
preparación de suspensiones acuosas estables.

15 El término "suspensión acuosa pesticida" en el sentido
utilizado aquí significa una composición que contiene partí-
culas finas de un ingrediente pesticidamente activo dispersa-
das en agua junto con agentes dispersantes. Esta composición
se prepara por diversos métodos convencionales, por ejemplo
20 con un molino neumático o un molino de martillos para obte-
ner las partículas finas de un pesticida sólido que después
se dispersan en agua con un agente dispersante o agregando
un pesticida sólido sobre agua que contiene un agente disper-
sante y dispersión del pesticida para obtener partículas fi-
25 nas del mismo, utilizando un triturador en mojado tal como
un desmenuzador, un molino de bolas, un molino oscilante, un
molino de torre, una trituradora, un molino coloidal o un mo-
lino de arena, como se describe en la patente japonesa publi-
cada nº 20.519/71 o formando una solución del pesticida sólido
30 do en un disolvente hidrófilo y agregando la solución al agua

1 para que cristalicen partículas finas del pesticida adecuadas
para la dispersión en agua, como se describe en la patente ja
ponesa publicada nº 38.150/73.

5 La suspensión así preparada no puede mantener sus propie
dades físicas establemente durante un largo período de tiempo
y, por lo tanto, no puede ser utilizada como producto comer-
cial sin someterla a tratamientos adecuados. En consecuencia,
se han propuesto varios métodos para aumentar la estabilidad
de las propiedades físicas de estas suspensiones convenciona-
10 les; por ejemplo, controlar el peso específico de la fase dis
persa o del medio dispersante; controlar la viscosidad del
sistema en suspensión o evitar la formación de una capa de un
sedimento duro (torta dura) para garantizar una redispersión
fácil en el momento de la aplicación en campo. Son ejemplos
15 específicos de estos métodos convencionales los siguientes:
el uso de partículas finamente molidas de una resina de petró
leo, una resina de cumarona o una goma del tipo de éster jun
to con un polímero soluble en agua para comunicar a la mezcla
una viscosidad y unas propiedades tixotrópicas adecuadas, evi
20 tando así el deterioro de las propiedades físicas durante el
almacenamiento (véase la patente japonesa publicada número
148.625/77); el uso de silicona coloidal y otros agentes que
garanticen la resuspensión (véase la solicitud de patente ja
ponesa (OPI) nº 52.918/73) (el término "OPI" en el sentido
25 utilizado aquí quiere decir "solicitud de patente japonesa pu
blicada no examinada"); la adición de un colorante de un com
puesto complejo metálico para evitar la cristalización de la
dispersión acuosa (véase la solicitud de patente japonesa
30 (OPI) nº 126.635/74); el uso de una solución acuosa concentra
da de sulfato amónico o hidrógeno-fosfato sódico para formar

1 un sistema en suspensión estable (solicitud de patente japonesa (OPI) nº 76.236/75); la adición de un polímero soluble
5 en agua para formar una suspensión homogénea con una viscosidad comprendida entre 200 y 500 cps (véase la solicitud de patente japonesa (OPI) nº 66.633/77 y la patente estadounidense se 4.071.617); la estabilización de un sistema disperso por adición de una goma heteropolisacárida (goma de xantano) como se describe en la solicitud de patente japonesa (OPI) número 128.226/77 y la estabilización de un sistema disperso por adición de urea o grasas, como se describe en las patentes estadounidenses 2.957.803 y 3.184.380.

15 En general, las propiedades físicas de un sistema en suspensión se deterioran debido a la sedimentación, aglomeración y crecimiento de las partículas dispersas y la prevención de este último fenómeno es lo más difícil de conseguir y es de especial importancia cuando se dispersa en agua un ingrediente pesticidamente activo muy poco soluble en agua. Los ingredientes pesticidamente activos, especialmente los carbamatos, tienen unas solubilidades en agua generalmente del
20 orden de varias decenas a varios millares de partes por millón y una suspensión de un compuesto tan poco soluble es especialmente poco estable en propiedades físicas. Aunque la suspensión acuosa generalmente contiene partículas finamente dispersas de un tamaño comprendido entre 3 y 10 micras, las
25 partículas dispersas de este "compuesto muy poco soluble" gradualmente se vuelven más grandes, adquiriendo algunas veces tamaños superiores a 100 micras o incluso de varios milímetros, cuando la dispersión se mantiene a la temperatura ambiente durante un periodo de 1 a 2 años. Con estas partículas
30 grandes, el sistema en suspensión no solamente es menos esta-

1 ble sino que también es sustancialmente inadecuado para la aplicación en campo debido a defectos en su capacidad de pulverización, eficacia o fitotoxicidad para las plantas.

COMPENDIO DE LA INVENCION

5 Por lo tanto, un objeto fundamental de esta invención es proporcionar una suspensión acuosa pesticida que, debido a la ausencia de partículas crecidas o sedimentadas en la suspensión, se dispersa fácilmente en un diluyente acuoso incluso después de prolongados periodos de almacenamiento.

10 Se ha hallado que una suspensión de un N-metil- o N-fenil-carbamato como ingrediente pesticidamente activo que solo es muy poco soluble en agua y que no puede ser incorporado a un sistema en suspensión ordinario sin que sus partículas se hagan mayores o pierdan su estabilidad, puede volverse
15 estable durante un prolongado periodo de almacenamiento utilizando como agente tensoactivo un producto con un valor del BHL inferior a 5 y o bien dispersando en agua el ingrediente pesticidamente activo sólido, molido a un tamaño inferior a
20 unas 5 micras, preferiblemente inferior a 3 micras, en presencia de cantidades adecuadas de otros ingredientes esenciales constituidos por alcohol polivinílico, etilenglicol y parafina líquida o bien utilizando un molino de arena (máquina dispersante coloidal que utiliza perlas que giran rápidamente) u otro triturador para moler y dispersar una mezcla del ingrediente
25 pesticidamente activo y los otros ingredientes esenciales (incluido el agente tensoactivo) en presencia de agua, hasta que el tamaño de las partículas del ingrediente pesticidamente activo se reduce a menos de unas 5 micras y preferiblemente a menos de unas 3 micras. El agente tensoactivo
30 con un BHL inferior a 5, el alcohol polivinílico, el etilen-

1 glicol y la parafina líquida utilizados en esta invención son
fácilmente asequibles como aditivos alimentarios comerciales
o como productos industriales generales. En pocas palabras,
5 esta invención se caracteriza por el uso de estos cuatro in-
gredientes esenciales y si alguno de ellos no está presente
no puede conseguirse el objetivo de esta invención.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

Entre los ejemplos de agentes tensoactivos con un BHL
inferior a 5 podemos citar los alquilatos de sorbitano, los
10 ésteres polioxietilen-alquílicos, los éteres alquílicos o
alquilarílicos de polietilenglicoles, los monoglicéridos de
ácidos grasos, los alquilatos de propilenglicol, los ésteres
alquílicos de sacarosa, los copolímeros de bloque de polioxi-
etileno-polioxipropileno, etc, siendo preferidos los alquila-
15 tos de sorbitano, especialmente el mono-, sesqui-, tri- o te-
tra-oleato de sorbitano.

Un alcohol polivinílico adecuado presenta un grado de
hidrólisis de 70 a 90 moles por ciento aproximadamente, pre-
feriblemente alrededor de 78 a 82 moles por ciento y un gra-
20 do de polimerización de 300 a 2600 aproximadamente, preferi-
blemente alrededor de 1500 a 2600.

Aunque no existe ninguna limitación especial sobre la
parafina líquida que puede utilizarse adecuadamente en esta
invención, son adecuados los productos comerciales con un pe-
25 so específico de 0,815 a 0,910 a 25°C, una viscosidad de 50
a 355 segundos Saybolt a 100°F (37,8°C) y 16 a 38 átomos de
carbono. Son equivalentes a estos productos las parafinas lí-
quidas y las parafinas líquidas ligeras descritas en la Far-
macopea Japonesa o el aceite mineral y el aceite mineral lige-
30 ro definidos en la Farmacopea de Estados Unidos, Formulario

1 Nacional.

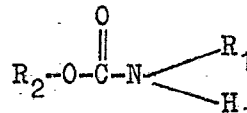
No existe ninguna limitación particular sobre el etilenglicol a utilizar en esta invención y es adecuado cualquier producto comercial.

5 El agente tensoactivo y el alcohol polivinílico se utilizan en unas proporciones respectivas de aproximadamente 0,5 a 5,0 % del peso de la suspensión acuosa pesticida y el etilenglicol y la parafina líquida se utilizan en unas proporciones respectivas del 5 a 30 % aproximadamente del peso de la composición.

10

Los N-metil- o N-fenil-carbamatos adecuados para uso como ingrediente pesticidamente activo de esta invención pueden ser representados por la fórmula:

15



20

donde R₁ es un grupo metilo, un grupo fenilo o un grupo 3-clorofenilo y R₂ es un grupo 3-metilfenilo, 3,4-dimetilfenilo, 1-naftilo, 2-metil-2-(metiltio)propionaldehído-oxima, 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranilo, 2-(1-metiletóxi)fenilo, 2-clorofenilo, 2-isopropilfenilo, 3,5-xililo, 4-dimetilamino-3,5-xililo o 4-(dimetilamino)-3-metilfenilo cuando R₁ es un grupo metilo y R₂ es un grupo isopropilo cuando R₁ es un grupo fenilo o un grupo 3-clorofenilo.

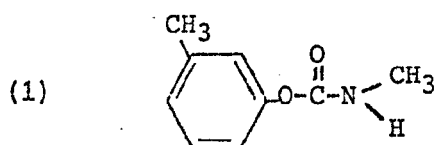
25

Como ejemplos de ingrediente pesticidamente activo citaremos los compuestos muy poco solubles en agua siguientes: compuestos de N-metil o N-fenil-carbamato tales como N-metilcarbamato de 3-metilfenilo, N-metilcarbamato de 3,4-dimetilfenilo, N-metilcarbamato de 1-naftilo, O-(N-metilcarbamoil)-oxima de 2-metil-2-(metiltio)propionaldehído, N-metilcarbama-

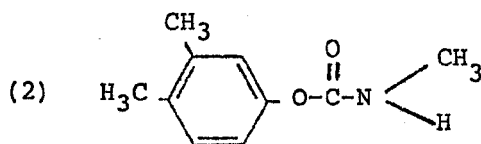
30

1 to de 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranilo, N-metilcarbamato de 2-(1-metiletoxi)fenilo, N-metilcarbamato de 2-clorofenilo, N-metilcarbamato de 2-isopropilfenilo, N-metilcarbamato de 3,5-xililo, N-metilcarbamato de 4-dimetilamino-3,5-xililo, N-metilcarbamato de 4-(dimetilamino)-3-metilfenilo, N-fenilcarbamato de isopropilo, N-(3-clorofenil)carbamato de isopropilo, etc. Las fórmulas de estos compuestos de carbamato están indicadas a continuación por orden:

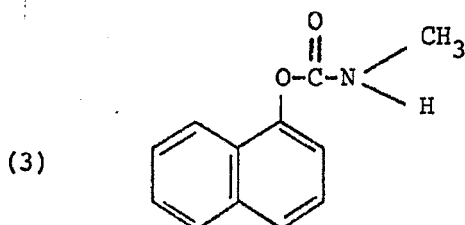
10



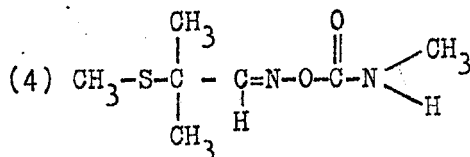
15



20

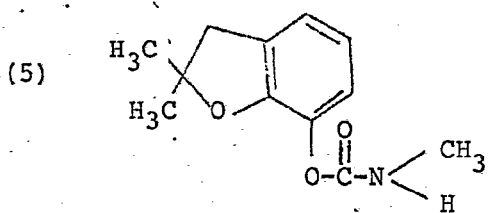


25

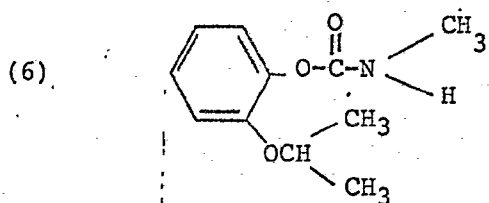


30

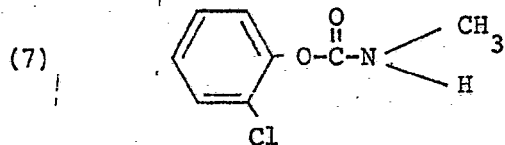
1



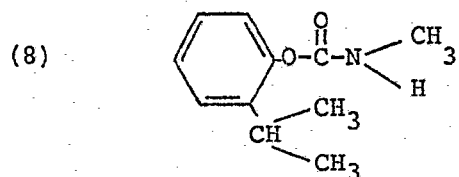
5



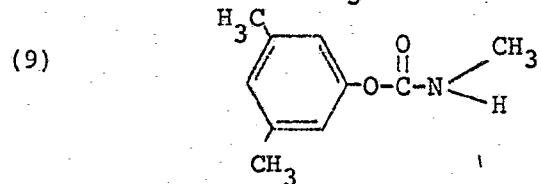
10



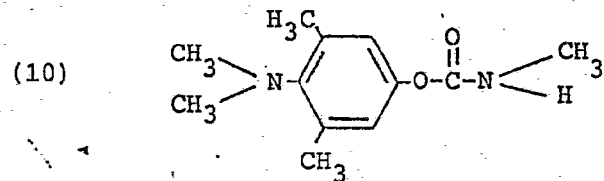
15



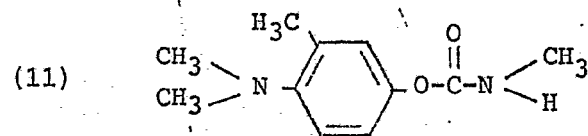
20



25

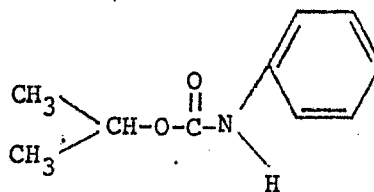


30



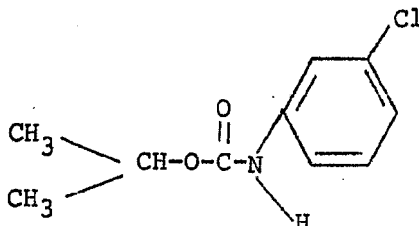
1

(12)



5

(13)



10

15

Estos ingredientes pesticidamente activos se utilizan individualmente como mezclas en la suspensión acuosa pesticida de esta invención, en una proporción que oscila aproximadamente entre 10 y 50 % del peso de la suspensión. Otros ingredientes pesticidamente activos que son estables en agua y cuya solubilidad en agua está dentro de los límites definidos en esta invención o es menor, solamente pueden ser empleados si están combinados con estos compuestos de carbamato. Estos otros ingredientes pesticidamente activos pueden ser sólidos o líquidos a la temperatura ambiente pero es preferible que se encuentren en menor proporción que los compuestos de carbamato.

20

25

30

Debe entenderse que la suspensión acuosa pesticida de esta invención puede contener, si es necesario, un preservativo como O-hidroxidifenilo, 2,4-dinitrofenol o hidroxibenzoato de butilo o metilo.

1 La suspensión acuosa pesticida de esta invención puede
controlar eficazmente un espectro amplio de insectos como los
insectos vectores como moscas domésticas y mosquitos; insectos
dañinos para los arrozales como el barrenador del tallo
5 del arroz (Chilo suppressalis WALKER), saltahojas verdes
del arroz (Nephotettix cincticeps UHLER), saltaprados
como pequeños saltadores pardos (Laodelphax striatellus
FALLEN) y saltaprados pardos (Nilaparvata leugen STAL),
chinchas, escarabajos de la hoja del arroz
10 (Oulema oryzae KUWAYAMA), minadores de las hojas del arroz
(Agromyza oryzae MUNAKATA), arrolladores de hojas de hierba
(Cnaphalocrocis medinalis GUENEE), brincadores de las plantas
del arroz (Parnara guttata BREMER y GREY) y gorgojos; insectos
dañinos para los campos no inundados como el gusano cortador
15 del tabaco (Spodoptera litura FABRICIUS), polilla de la col
(Plutella maculipennis CURTIS), gusano de la col, áfidos
y gusanos cortadores; insectos dañinos para los árboles frutales
como tortrix, ácaros y polillas de las frutas, insectos
perjudiciales para los árboles de madera o forestales tales
20 como el gusano tejedor de otoño (Hyphantria cunea DRURY), la
lagarta peluda (Lymantria dispar LINNE), y los escarabajos e
insectos perjudiciales para los cereales almacenados como los
gorgojos del arroz (Sitophilus zeamais MOTSCHULSKY), la polilla
de la India de la harina (Plodonia interpunctella HÜBNER)
25 La composición es especialmente eficaz para los saltahojas
verdes del arroz, los pequeños saltaprados pardos y los saltaprados
pardos.

30 La suspensión acuosa pesticida de esta invención puede
prepararse fácilmente por medios convencionales utilizando
los aparatos generalmente empleados por los expertos en este

1 campo. El ingrediente pesticidamente activo sólido se muele
en seco con un molino de martillos o un molino de chorro y
las partículas resultantes se mezclan mediante agitación con
una mezcla acuosa de un agente tensoactivo con un BHL inferior
5 a 5, etilenglicol, parafina líquida y alcohol polivinílico y
finalmente la mezcla se homogeneiza empleando un homogeneiza-
dor para obtener una suspensión uniforme. Alternativamente,
el ingrediente pesticidamente activo sólido se mezcla con una
mezcla acuosa de un agente tensoactivo con un BHL inferior a
10 5, etilenglicol, parafina líquida y alcohol polivinílico y la
mezcla se muele groseramente en un molino de bolas, un molino
coloidal u otro dispositivo adecuado, para obtener partículas
del ingrediente pesticidamente activo sólido de un tamaño sus-
tancialmente inferior a 100 micras y después las partículas
15 groseras del ingrediente activo se muelen finamente con un mo-
lino de arena para reducir su tamaño a menos de unas 5 micras,
preferiblemente menos de unas 2 a 3 micras, observado bajo el
microscopio. Aunque pueden utilizarse diversos materiales co-
mo medio de molturación en el molino de arena, las perlas de
20 vidrio son las más económicas y, por lo tanto, las preferidas.
Un tamaño adecuado de las perlas de vidrio es de 0,5 a 1,5 mm,
prefiriéndose una distribución de tamaños lo más estrecha po-
sible. Las condiciones de molienda a arena, tales como la can-
tidad de medio de molturación, la forma y el número de revolu-
25 ciones por minuto del agitador, la viscosidad de la suspensión
y el tiempo de molienda (velocidad de alimentación) así como
sus niveles óptimos deben ser determinados para cada formula-
ción pesticida de forma conocida en este campo. Aunque pueden
utilizarse molturadores en mojado distintos de los molinos de
30 arena, por ejemplo una trituradora, un molino de bolas o una

1 desmenuzadora, no son tan eficaces como el molino de arena
debido a que estos molturadores en mojado forman partículas
cuyo tamaño está distribuido dentro de una amplia gama o ne-
cesitan más tiempo de molienda.

5 Esta invención será descrita con mayor detalle mediante
los siguientes ejemplos que se dan aquí solamente con fines
ilustrativos y de ninguna manera deben considerarse limitati-
vos de la invención.

10 Salvo indicación en contrario, todas las partes, porcen-
tajes y similares se dan en peso en los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 1

15 Se utiliza una mezcladora para todo uso Shinagawa (fabri-
cada por San-Ei Seisakusho, Ltd.) para formar una mezcla de
25 partes de N-metilcarbamato de 3-metilfenilo (solubilidad
en agua a 30°C:2600 ppm), 3 partes de trioleato de sorbitano
(BHL 1,8), 2 partes de Gohsenol KH-20 (alcohol polivinílico
fabricado por The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd
con un grado medio de polimerización de 2000 y un grado de
hidrólisis de 78,5 a 81,5 moles por ciento), 15 partes de eti-
20 lenglicol, 15 partes de parafina líquida (parafina líquida
reactivo de acuerdo con la norma industrial japonesa JIS
K9003; peso específico: 0,884, viscosidad: 77,7 cSt) y 20 par-
tes de agua. Se utiliza un aparato Micolloidor T.K. (manufac-
25 turado por Tokushu Kika Koguo Co., Ltd.) para reducir previa-
mente el N-metilcarbamato de 3-metilfenilo a un tamaño infe-
rior a unas 100 micras. La mezcla se combina con 20 partes
adicionales de agua y se introduce en un molino de arena (fa-
bricado por Igarashi Seisakusho, Ltd.) cuya vasija tiene una
capacidad de 2 litros y se ha llenado con 1,5 litros de per-
30 las de vidrio de 1,0 a 1,5 mm, operando a un caudal de 30 li-

1 tros/hora con el agitador girando a 2000 rpm, para formar una
suspensión acuosa que contiene un 25 % de partículas finas de
N-metilcarbamato de 3-metilfenilo. La suspensión es una formu-
5 lación muy fluida donde las partículas de ingrediente activo
suspendido tienen un tamaño inferior a unas 3 micras, siendo
la mayoría de las partículas de un tamaño de 1 micra aproxi-
madamente. Se introducen 500 ml de la suspensión en un frasco
de polietileno que se cierra herméticamente con un tapón y
se mantiene a la temperatura ambiente durante 2 años. No se
10 observa separación del ingrediente activo ni formación de una
torta dura. Las partículas dispersas del ingrediente activo
aumentan de tamaño solamente hasta menos de unas 5 micras,
con un tamaño medio comprendido entre 1 y 2 micras. Por lo
tanto, la suspensión conserva su gran fluidez así como unas
15 propiedades físicas satisfactorias. Se mide una muestra de
0,5 g de la suspensión y se introduce en una probeta graduada
de 250 ml, provista de un tapón. Después se agrega agua de
3° de dureza hasta llegar a 250 ml, y la probeta se invierte
30 veces para mezclar bien y formar una dilución con partícu-
20 las del ingrediente activo uniformemente dispersas. La dilu-
ción se deja en reposo a 20°C durante 15 minutos, se extrae
de la porción central una muestra de 25 ml con CHCl₃ y se so-
mete a cromatografía de gases para medir el contenido en in-
25 ingrediente activo. Se utiliza la siguiente fórmula para deter-
minar la capacidad de suspensión del ingrediente activo, que
resulta ser del 98,2 %, poniendo de manifiesto la gran esta-
bilidad del sistema en suspensión en la dilución.

30

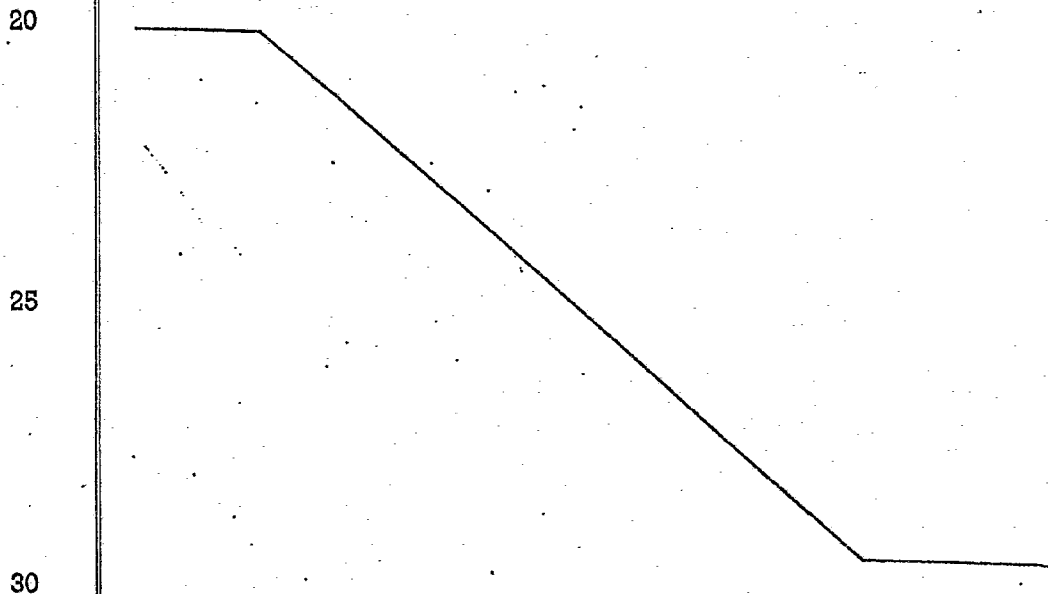


1 Capacidad de suspensión(%) = $\frac{\text{I.A.}^{\times} \text{ en 25 ml de muestra (mg) } \times 10}{\text{I.A.}^{\times} \text{ total agregado}} \times 100$

\times Ingrediente activo

EJEMPLOS COMPARATIVOS 1 a 11

5 Se repite el procedimiento del Ejemplo 1 para obtener suspensiones acuosas pesticidas que contienen el ingrediente pesticidamente activo y el agua empleados en el Ejemplo 1 pero un agente tensoactivo con un BHL mayor de 5, como el descrito en la tabla y en ausencia de alcohol polivinílico (Ingred. A), etilenglicol (Ingred. B) y parafina líquida (Ingred. C) o habiendo sustituido estos ingredientes por un compuesto diferente. Estos controles se compararon con la suspensión del Ejemplo 1 en cuanto a la separación de fases y el crecimiento de las partículas en suspensión. El ingrediente pesticidamente activo, N-metilcarbamato de 3-metilfenilo, se utilizó en la misma proporción que en el Ejemplo 1. Cada uno de los ingredientes A, B y C se utilizó respectivamente en las mismas proporciones que el alcohol polivinílico, el etilenglicol y la parafina líquida en el Ejemplo 1.



Operación Número	Agente tensactivo (EHL)	In ingrediente A	In ingrediente B	In ingrediente C
C-1	Ligninsulfonato cálcico (-)	Alcohol polivinílico*	Etilenglicol*	Parafina líquida*
C-2	Eter polioxietilennonilfení- lico (12,4)	"	"	"
C-3	Monolaurato de sorbitano (7,9)	"	"	"
C-4	Trioleato de sorbitano* (1,8)	Ninguno	"	"
C-5	"	Carboximetilcelulosa	"	"
C-6	"	Goma arábiga	"	"
C-7	"	Alcohol polivinílico*	Ninguno	"
C-8	"	"	Glicerina	"
C-9	"	"	Etilenglicol*	Ninguno
C-10	"	"	"	Querósina
C-11	"	"	"	Aceite de semilla de algodón

* El mismo ingrediente utilizado en el Ejemplo 1.

1	Operación número	Agente tensactivo (BHL)	Ingrediente A
	C-1	Ligninsulfonato cálcico (-)	Alcohol polivinílico*
	C-2	Eter polioxietilennonilfenílico (12,4)	"
5	C-3	Monolaurato de sorbitano (7,9)	"
	C-4	Trioleato de sorbitano* (1,8)	Ninguno
	C-5	"	Carboximetilcelulosa
	C-6	"	Goma arábica
	C-7	"	Alcohol polivinílico*
10	C-8	"	"
	C-9	"	"
	C-10	"	"
	C-11	"	"

15

*

El mismo ingrediente utilizado en el Ejemplo 1.

20

25

30

<u>Ingrediente A</u>	<u>Ingrediente B</u>	<u>Ingrediente C</u>
Alcohol polivinílico ^x	Etilenglicol ^x	Parafina líquida ^x
"	"	"
"	"	"
Ninguno	"	"
Carboximetilcelulosa	"	"
Goma arábiga	"	"
Alcohol polivinílico ^x	Ninguno	"
"	Glicerina	"
"	Etilenglicol ^x	Ninguno
"	"	Querósina
"	"	Aceite de semilla de algodón

1 (B) Resultados de los ensayos

Condiciones de almacenamiento: frasco de polietileno tapado, de 100 ml, mantenido a 25°C (+ 3°C) durante 3 meses.

5

Operación nº	Tamaño de partícula		Separación de fases	
	Cuando se prepara	Después de almacenar	Capa transparente superior	Torta dura
Ej. 1.	3 micras >	3 micras >	0 %	0 %
C-1	5 micras >	50-100 micras <	30 %	50 %
C-2	5 micras >	10-50 micras	20 %	5 %
10 C-3	3 micras >	5-30 micras	5 %	0 %
C-4	no se forma dispersión			
C-5	5 micras >	5-30 micras	10 %	10 %
C-6	3 micras >	10-50 micras	15 %	5 %
C-7	3 micras >	50-100 micras	20 %	5 %
15 C-8	5 micras >	10-30 micras	20 %	10 %
C-9	3 micras >	50-100 micras	30 %	20 %
C-10	3 micras >	10-50 micras	10 %	10 %
C-11	3 micras >	10-100 micras	5 %	5 %

20 Los resultados anteriores demuestran que la estabilidad de la composición de esta invención es considerablemente alta.

EJEMPLO 2

25 Una mezcla de 20 partes de N-metilcarbamato de 3,4-dimetilfenilo (solubilidad en agua a 30°C: 1300 ppm), 3 partes de Pluronic L-122 (nombre comercial de un agente tensoactivo constituido por un copolímero de bloque de polioxietileno-polioxipropileno fabricado por Wyandotte Chemical Corp.; BHL 4), 1,5 partes de Gohsenol KH-20, 20 partes de etilenglicol, 10 partes de parafina líquida (JIS nº 4, viscosidad entre 32 y 39 cSt) y 45,5 partes de agua, se somete al mismo tratamiento que en el Ejemplo 1 para formar una suspensión acuosa pesti-

30

1 cida. La suspensión contiene partículas dispersas del carba-
mato de un tamaño inferior a unas 3 micras. La suspensión se
introduce en un frasco de polietileno de 500 ml, se cierra her-
méticamente con un tapón y se mantiene a la temperatura ambien-
5 te durante un periodo de 2 años como en el Ejemplo 1. No se
observa separación de fases ni formación de una torta dura.
Las partículas dispersas del carbamato aumentan de tamaño so-
lamente hasta menos de unas 5 micras.

EJEMPLO 3

10 Se mezclan 40 partes de N-metilcarbamato de 1-naftilo mo-
lido en seco con un Jet-O-mixer (un molino de chorro fabrica-
do por Seishin Kigyo K.K.), empleando para mezclar una mezcla-
dora de aplicación general Shinagawa, con 2 partes de triolea-
to de sorbitano (BHL 1,8), 1 parte de Gohsenol KH-17 [alcohol
15 polivinílico con un grado de hidrólisis de 78,5 a 81,5 moles
por ciento y un grado medio de polimerización de 1700), 10 par-
tes de etilenglicol, 10 partes de Carnation (nombre comercial
de la parafina líquida manufacturada por Witco Chemical Com-
pany, Inc.; viscosidad entre 65 y 75 segundos Saybolt a 100°F
20 (37,8°C) y peso específico entre 0,835 y 0,845) y 37 partes
de agua. La mezcla se homogeneiza de nuevo con una Auto Homo-
Mixer (homogeneizadora fabricada por Tokushu Kika Koguo Co.,
Ltd.) para formar una suspensión acuosa pesticida. La suspen-
sión se mantiene a la temperatura ambiente durante 2 años de
25 la misma forma que en el Ejemplo 1. No se observa separación
de fases ni formación de una torta dura. Las partículas dis-
persas del carbamato aumentan poco de tamaño.

EXPERIMENTO 1

30 Cada una de las suspensiones acuosas pesticidas preparadas
en los Ejemplos 1, 2 y 3 se introduce en un frasco de vidrio

1 que se tapa y se mantiene a la temperatura ambiente durante
1 año y además a 40°C durante 3 meses. Como indica la tabla
dada a continuación, todos los carbamatos incorporados a las
suspensiones experimentan poca degradación y, por lo tanto,
5 se mantienen prácticamente eficaces durante el almacenamiento.

Contenido en carbamato (%)

(El carbamato residual está dado entre paréntesis)

<u>Muestra ensayada</u>	<u>Quando se 40°C, prepara 3 meses</u>	<u>Temperatura am- biente, 1 año</u>
10 N-metilcarbamato de 3-metilfenilo (Ej.1)	24,3	23,4(96,3) 23,6 (97,1)
N-metilcarbamato de 3,4-dimetilfenilo (Ej.2)	20,1	19,5(97,0) 19,7 (98,0)
N-metilcarbamato de α -naftilo (Ej.3)	39,8	38,5(96,7) 39,5 (99,2)

15 EJEMPLO 4

Se repite el procedimiento del Ejemplo 1 a excepción de
que el ingrediente pesticidamente activo está constituido por
25 partes de O-(N-metilcarbamoil)oxima de 2-metil-2-(metil-
tío)propionaldehído (solubilidad en agua a 25°C:6000 ppm).

20 Se obtiene una suspensión acuosa pesticida muy fluida que con-
tiene partículas dispersas del carbamato de un tamaño inferior
a 3 micras. Se introducen 100 ml de la suspensión en un fras-
co de polietileno que se tapa y se mantiene durante 3 meses
a la temperatura ambiente y a 40°C. Las partículas dispersas
25 del carbamato aumentan de tamaño solamente hasta menos de 5
micras. Después se introducen 0,5 g de la suspensión en una
probeta graduada de 250 ml provista de un tapón y se determi-
na la capacidad de suspensión del carbamato de la misma forma
que en el Ejemplo 1. Los resultados fueron: 95,2 % para la
30 muestra almacenada a la temperatura ambiente y 90,5 % para la

1 muestra almacenada a 40°C. Por lo tanto, las partículas de
carbamato de la suspensión se dispersaron establemente en la
dilución.

EJEMPLO 5

5 Una mezcla de 30 partes de N-metilcarbamato de 2,3-di-
hidro-2,2-dimetil-7-benzofuranilo (solubilidad en agua a 25°C:
700 ppm), 3 partes de trioleato de sorbitano, 2 partes de
Gohsenol KH-20, 15 partes de etilenglicol, 10 partes de Car-
10 nation (marca registrada de la parafina líquida fabricada por
Witco Chemical Company, Inc.; viscosidad entre 65 y 75 segun-
dos Saybolt a 100°F (7,8°C) y peso específico entre 0,835 y
0,845) y 40 partes de agua se trata de la misma forma que en
el Ejemplo 1 para producir una suspensión acuosa pesticida
15 muy fluida que contiene partículas dispersas del carbamato de
un tamaño inferior a 3 micras. Cuando la suspensión se alma-
cena en las mismas condiciones que en el Ejemplo 2, las parti-
culas dispersas de carbamato experimentan poco aumento de ta-
maño y la dispersabilidad de las partículas por dilución con
agua varía poco de la obtenida cuando se prepara la suspensión.

EJEMPLO 6

20 Se repite el procedimiento del Ejemplo 5 pero utilizan
do como ingrediente pesticidamente activo el N-metilcarbamato
de 2-(1-metiletoxi)fenilo (solubilidad en agua a 25°C: 230 ppm).
Se obtiene una suspensión acuosa pesticida fluida que contie-
25 ne 40 % de carbamato. El tamaño de las partículas de carbama-
to es inferior a 3 micras. Después de tratar de la misma for-
ma que en el Ejemplo 4, no se observa ningún cambio sustancial
en el tamaño de partícula ni en la dispersabilidad por dilución
30 con agua.

EXPERIMENTO 2

Las suspensiones preparadas en los Ejemplos 1, 2, 3 y 6 se comparan con controles constituidos por emulsiones comerciales de los ingredientes pesticidamente activos respectivos, en cuanto a su eficacia contra el saltahoja verde del arroz (Nephotetix cincticeps Uhler).

A 10 tallos de plantas de arroz (tipo:Kinnan-fu, altura: 10 cm), cultivados en una maceta Wagner de 1/5000 áreas y colocados en una mesa giratoria, se aplica cada una de las muestras experimentales emulsionadas a una concentración previamente determinada.

Después de secar al aire, las plantas de arroz tratadas se cubren con una jaula de tela metálica (11 cm de diámetro y 40 cm de altura) en la que se sueltan 20 saltahoja verdes adultas del arroz (♀ 10, ♂ 10) por jaula y se observa la mortalidad al cabo de 24 horas. Los resultados se encuentran en la Tabla I donde I.A. significa Ingrediente Activo.

TABLA I

Operación n°	I.A. (Contenido de I.A.)	Mortalidad (%)	
		300 ppm	150 ppm
Ej. 1	N-metilcarbamato de 3-metilfenilo (25 % en peso)	100,0	73,3
Ej. 2	N-metilcarbamato de 3,4-dimetilfenilo (20 % en peso)	100,0	70,0
Ej. 3	N-metilcarbamato de 1-naftilo (40 % en peso)	98,3	71,7
Ej. 6	N-metilcarbamato de 2-(1-metiletoksi)fenilo (30 % en peso)	100,0	65,0
Cn. 1*	N-metilcarbamato de 3-metilfenilo (30 % en peso)	100,0	73,3

TABLA I (continuación)

Opera- ción n°	I.A. (Contenido de I.A.)	Mortalidad (%)	
		Concentración	
		300 ppm	150 ppm
5 Cn. 2*	N-metilcarbamato de 3,4-dimetilfenilo (30 % en peso)	100,0	68,3
Cn. 3*	N-metilcarbamato de 1-naftilo (15 % en peso)	100,0	75,0
Cn. 4*	N-metilcarbamato de 2-(1-metiletoksi)fenilo (25 % en peso)	96,7	60,0
10 Sin tratamiento		-	5,0

* Emulsiones comerciales.

Las formulaciones fluidas de esta invención son tan eficaces como los concentrados emulsionables convencionales tanto a la concentración práctica como a concentración baja.

EJEMPLO 7

Una mezcla de 15 partes de N-metilcarbamato de 3,4-dimetilfenilo (solubilidad en agua a 30°C:1300 ppm), 15 partes de 4,5,6,7-tetracloroftalida (solubilidad en agua a 25°C:1-2 ppm), ingredientes pesticidamente activos ambos, 2 partes de Gohsenol KH-17 (alcohol polivinílico con un grado de hidrólisis comprendido entre 78,5 y 81,5 moles por ciento y un grado de polimerización de 1700), 3 partes de monooleato de glicerilo (BHL 3,4), 10 partes de etilenglicol, 10 partes de parafina líquida JIS n° 4 y 25 partes de agua, se muele groseramente de la misma forma que en el Ejemplo 1 y la mezcla se combina con 20 partes adicionales de agua y se muele finalmente como en el Ejemplo 1 para formar una suspensión acuosa muy fluida que contiene partículas dispersas de los ingredientes pesticidamente activos de un tamaño inferior a 3 micras.

Se introducen muestras de 100 ml de la suspensión en dos bol-

1 sas estratificadas de polietileno y celofán, una de las cua-
les se cierra térmicamente y se mantiene a la temperatura am-
biente durante un año y la otra a 40°C durante 3 meses. Prácticamente no se produce separación de fases en las suspensiones de ambas bolsas y las partículas dispersas de ingredientes
5 activos aumentan de tamaño solamente hasta menos de 5 micras. La bolsa mantenida a la temperatura ambiente durante un año se abre para pasar la suspensión a otro envase. La bolsa se lava con un volumen igual de agua y las aguas de lavado se
10 combinan con la suspensión, se mezclan bien y se agrega al envase una cantidad adicional de agua para obtener diluciones a 10 veces y 300 veces en las que las partículas de los ingredientes activos están uniformemente dispersas. Una muestra de
15 250 ml de cada dilución se introduce en una probeta graduada de 250 ml con un tapón esmerilado, se invierte 30 veces la probeta para mezclar bien y se deja en reposo a 20°C durante 15 minutos. Se utiliza una muestra de 25 ml de la porción central de la suspensión para determinar la capacidad de suspensión de las partículas dispersas de los ingredientes activos
20 y se halla que es el 93,2 % para la dilución a 10 veces y el 94,3 % para la dilución a 300 veces. Por lo tanto, las partículas dispersas de los ingredientes activos en la suspensión acuosa pesticida de esta invención son estables incluso cuando la suspensión se diluye con agua.

25 EJEMPLO 8

Una mezcla de 15 partes de N-metilcarbamato de 3-metilfenilo (solubilidad en agua a 30°C:2600 ppm) y 15 partes de O-(4-cianofenil)fenilfosforotioato de O-etilo (solubilidad en
30 agua a 30°C:0,6 ppm), ingredientes pesticidamente activos ambos, 2 partes de Gohsenol KH-20, 3 partes de trioleato de sor

1 bitano (BHL 1,8), 10 partes de etilenglicol, 45 partes de pa-
2 rafina líquida JIS nº 4 y 45 partes de agua se trata de la
3 misma forma que en el Ejemplo 7 para formar una suspensión
4 acuosa pesticida fluida que contiene partículas dispersas de
5 los ingredientes activos de un tamaño inferior a 3 micras.

Aunque la invención ha sido descrita con detalle y hacien-
do referencia a realizaciones específicas de la misma, resul-
tará evidente para el experto en este campo que pueden intro-
ducirse diversos cambios y modificaciones sin apartarse del
espíritu y alcance de la invención.

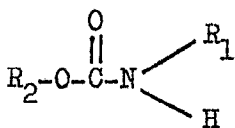
En resumen, la Patente de Invención que se solicita de-
berá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES:

15 1.- Un procedimiento para la preparación de una suspen-
sión acuosa pesticida con excelente estabilidad de disper-
sion que contiene, como ingrediente pesticida activo, un
N-metil o N-fenilcarbamato que es sólido y tiene una solubi-
lidad en agua de aproximadamente 10 a 10.000 ppm a la tempe-
ratura ambiente, cuyo procedimiento comprende combinar ade-
20 cuadamente el ingrediente pesticidamente activo con una com-
posicion acuosa de un agente tensoactivo con un balance
hidrófilo-lipófilo (BHL) inferior a 5 y alcohol polivinílico
con un grado de hidrólisis de 70 a 90 moles por ciento y un
grado de polimerización de 300 a 2.600 en presencia de etilen-
25 glicol y parafina líquida; moler groseramente la mezcla en
un molino de bolas, un molino coloidal u otro dispositivo
adecuado para obtener partículas del ingrediente pesticida-
mente activo sólido de un tamaño sustancialmente inferior a
30 100 micras y después las partículas groseras del ingredien-
te activo se muelen finamente con un molino de arena para

1 reducir su tamaño a menos de 5 micras observado bajo el
microscopio.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, donde
el N-metil o N-fenilcarbamato citado está representado por
5 la fórmula:



10 donde R_1 es un grupo metilo, fenilo o 3-clorofenilo; R_2 es
un grupo 3-metilfenilo, 3,4-dimetilfenilo, 1-naftilo, 2-me-
til-2-(metiltio) propionaldehido-oxima, 2,3-dihidro-2,2-di-
metil-7-benzofuranilo, 2-(1-metiletoksi)fenilo, 2-clorofenilo,
2-isopropilfenilo, 3,5-xililo, 4-dimetilamino-3,5-xililo o
4-(dimetilamino)-3-metilfenilo cuando R_1 es un grupo metilo
15 y R_2 es un grupo isopropilo cuando R_1 es un grupo fenilo o
3-clorofenilo.

3.- Un procedimiento según la reivindicación 1, donde
el ingrediente pesticidamente activo se encuentra en una pro-
20 porción de aproximadamente 10 a 50% del peso de la suspen-
sión, las partículas de dicho ingrediente activo tienen un
tamaño inferior a unas 5 micras, el agente tensoactivo se
encuentra en una proporción de aproximadamente 0,5 a 5% en
peso de la suspensión, el alcohol polivinílico se encuentra
en una proporción de aproximadamente 0,5 a 5% del peso de la
25 suspensión, el etilenglicol se encuentra en una proporción
de aproximadamente 5 a 30% del peso de la suspensión y la
parafina líquida se encuentra en una proporción de aproxima-
damente 5 a 30% del peso de la suspensión.

4.- Un procedimiento según la reivindicación 1, donde
30 la parafina líquida tiene un peso específico de 0,815 a 0,910

1 a 25°C y una viscosidad de 50 a 355 segundos Saybolt a 100°F
(37,8°C).

5 5.- Un procedimiento según la reivindicación 1, donde
el ingrediente pesticidamente activo es N-metilcarbamato de
3-metilfenilo.

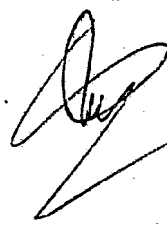
6.- Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el
ingrediente pesticidamente activo es N-metilcarbamato de
3,4-dimetilfenilo.

10 7.- Un procedimiento según la reivindicación 1, donde
el ingrediente pesticidamente activo es N-metilcarbamato de
1-naftilo.

15 8.- Se reivindica por último como objeto sobre el que
ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN PRO
CEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA SUSPENSION ACUOSA PES
TICIDA.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la pre-
sente memoria descriptiva que consta de veintisiete páginas
mecanografiadas.

20 Madrid, 6 septiembre 1.979
BERNARDO UNGRIA
P.P.



25

30