

AÑO .....

Expediente núm. ....



245419

# REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

245419

**PATENTE DE** ..... **INVENCIÓN.** .....

## MEMORIA DESCRIPTIVA

*que se acompaña a la solicitud de*

una **PATENTE DE** ..... **INVENCIÓN** ..... por 20 años, en España

*a favor de*

CALIFORNIA SPRAY-CHEMICAL CORPORATION, ..... de nacionalidad  
entidad norteamericana domiciliado en Wilmington, Delaware,  
~~Estados~~ EE.UU. de A. .... núm. ....

*por:*

Procedimiento de preparación de fosfato de dimetil-1,2-  
dibromo-2,2-dicloroetilo".

Nº 11131

Agente Sr. Gómez-Acebo y Modet.

245419 18



*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento de preparación de fosfato de dimetil-1,2-dibromo-2,2-dicloroetilo".

-----

*Solicitante:* CALIFORNIA SPRAY-CHEMICAL CORPORATION, entidad norteamericana, residente en Wilmington, Delaware, EE.UU. de A.

-----

Este invento se refiere a un compuesto químico especial, a saber el fosfato de dimetil-1,2-dibromo-2,2-dicloroetilo, y a sus características únicas con respecto a su aplicación como pesticida.

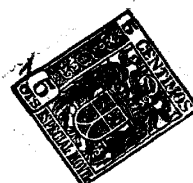
5. Aunque la tendencia principal en el desarrollo de insecticidad perfeccionados ha sido hacia los compuestos de mayor toxicidad para los insectos, un corolario o consecuencia universal es el aumento correspondiente en la toxicidad para los mamíferos. Esto resulta especialmente evidente en el campo de los compuestos insecticidad
- 10.



fosforosos, con la notable excepción del ditiofosfato de S-(1,2-dicarbetoetil)-O,O-dimetilo (Malathion). Sin embargo aun en el caso del Malathion, la toxicidad relativamente baja para los mamíferos, está equilibrada por un descenso correspondiente en la actividad para los insectos.

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- Contra las previsiones normales y en oposición al peso de las autoridades en la materia, se ha descubierto un compuesto fosforoso extraordinario, que, inesperadamente, combina un alto grado de actividad insecticida con una reducida toxicidad para los mamíferos. Adicionalmente se ha descubierto que este compuesto posee también otras características pesticidas únicas, que son de magnitud suficiente para la aplicación del mismo como pesticida multifuncional. Estas propiedades únicas, se ha comprobado que son características del fosfato de dimetil-1,2-dibromo-2,2-dicloroetilo, que se presenta como sólido cristalino blanco de olor picante y de un punto de fusión de 25,5° a 26,5°C. aproximadamente, un índice de refracción de 1,5108 a 28°C. y una densidad de 1,96 á 26°C.

- 25.
- 30.
- Este compuesto puede prepararse por bromación de fosfato de dimetil-2,2-diclorovinilo (DDVP) en condiciones escrupulosamente controladas. Los intentos anteriormente realizados en la bromación del DDVP, en condiciones normalizadas, empleadas en la determinación del número o índice de bromo, han dado por resultado una absorción cualitativa de bromo suficiente para calificar empíricamente para la determinación de un enlace etilénico, <sup>anómalo</sup> pero que se ha determinado que implica "una reacción/ a



diferencia de una adición normal de bromo. El producto de esta reacción anómala no podía aislarse ni identificarse (J.F.Allen y otros. J.A.C.S. Vol. 78, páginas 3.715-3.718, 5 agosto de 1956).

5. Para el logro de rendimientos prácticamente cuantitativos de fosfato de dimetil-1,2-dibromo-2,2-dicloroetilo, se prefiere hacer reaccionar el fosfato de dimetil-2,2-diclorovinilo con bromo, en presencia de un disolvente inerte y sometido a catalisis fotoquímica, mientras se conserva una proporción de bromo libre en la mezcla de reacción, inferior al 4% en peso aproximadamente, y a una temperatura del orden de 0° a 30°C., después de lo cual los productos volátiles se eliminan del sistema de reacción y se separa un producto ligeramente viscoso, que cristaliza para formar un sólido cristalino blanco.
- 10.
- 15.

La investigación ha demostrado que la viscosidad del producto de reacción es inversamente proporcional a la cantidad de fosfato de dimetil-1,2-dibromo-2,2-dicloroetilo. Un producto altamente viscoso, no cristaliza y constituye la indicación de la llamada "reacción anómala", que da por resultado rendimientos despreciables del compuesto a que este invento se refiere.

20.

- Como se indica en el método preferido de preparación, es necesario el empleo de catalisis fotoquímica, para obtener rendimientos apreciables del producto deseado.
25. En preparaciones de comparación, en las que todas las variables se conservaron constantes, excepto la presencia o ausencia de luz, el empleo de un origen de luz ultravioleta en la bromación, dió por resultado una adición de 100% de bromo, y la recuperación de 93 mols por ciento del
- 30.



compuesto buscado. Por contra, cuando la preparación se realizaba en ausencia de luz, se alcanzaba una absorción del 75% de bromo, de la que se recuperaban 10 mols por ciento de rendimiento del compuesto.

5. El grado de adición de bromo en la preparación, afecta acusadamente el rendimiento y la pureza del compuesto producido. Se ha comprobado, que siempre que la cantidad de bromo libre en la mezcla de reacción excede del 4% en peso del bromo total añadido, se obtiene una reducción en el rendimiento y en la pureza.

10. El empleo de un disolvente alifático inerte, se considera conveniente para la obtención de rendimientos óptimos de compuesto deseado, y favorece acusadamente la disminución de reacciones secundarias intramoleculares que es de presumir sea un factor importante en la reacción anómala. Aunque el disolvente preferido es el tetracloruro de carbono, se han utilizado con resultados satisfactorios varios disolventes polares inertes tales como el éter dietílico, el ácido acético, el cloroformo, etc.

15. La temperatura variable entre 0° y 30°C., se comprobó también que daba por resultado rendimientos óptimos de compuesto puro de adición de bromo. Los experimentos por debajo de 0° han producido rendimientos y purezas inferiores, y las temperaturas acusadamente superiores a 30°, dan lugar a mayor número de reacciones secundarias indeseables.

20. Como indicación del método preferido de preparación se ofrece el ejemplo siguiente.

EJEMPLO -

30. Se dotó <sup>una</sup> caldera de 454 litros, tipo Pfaudler,

245419



- 5 -

- de agitador rotativo y paletas de desviación; además se disponía de equipo para la retirada en vacío de los materiales de bajo punto de ebullición. La caldera se revistió para poderle aplicar refrigeración y caldeo,
5. en los casos necesarios. A la caldera se le acoplaron dos manantiales de luz de vapor de mercurio en tubo de cuarzo, tipo Hanovia de alta presión, L 79A-11 de 450 wattios, que funcionaban a unos 200 voltios en el interior de un pozo de inmersión, refrigerado con agua.
10. En la caldera se cargaron 203 kg de tetracloruro de carbono comercial y 123 kg. de fosfato de dimetil-2,2-diclorovinilo (DDVP), comercial. Cuando el contenido estuvo en plena agitación y las luces encendidas, se agregaron lentamente, durante un período de 10 á 11 horas,
15. 85,8 kg. de bromo comercial. El ritmo de adición se ajustó y reguló, con medidas colorimétricas periódicas, hasta un contenido de bromo libre en la mezcla inferior al 4% en peso. Mediante el empleo de refrigeración, se conservó una temperatura media de 12°C. (variación máxima, de
20. 6° á 20°C.). Después de la adición de todo el bromo se continuó agitando hasta que la cantidad de bromo libre medida por métodos colorimétricos normalizados, fué inferior al 2%.
- A continuación se retiró el producto bruto de reacción, a presión reducida (50 mm. de mercurio) a
25. una temperatura máxima de 80°C. en la caldera. En estas condiciones, se eliminó todo el disolvente que pudo vaporizarse, así como todo exceso de bromo. El rendimiento fué prácticamente cuantitativo, y el producto cristalizado
30. resultante tenía una pureza de 90 á 93%. El fosfato de



dimetil-2,2-diclorovinilo es aparentemente único con respecto a la dificultad de alcanzar la adición normal de bromo. En las condiciones convencionales de bromación, el fosfato de dietil-2,2-diclorovinilo, homologo, experimenta una adición normal de bromo para producir fosfato de dietil-1,2-dibromo-2,2-dicloroetilo, que se presenta en forma de un líquido destilable de elevado punto de ebullición.

5.

10.

15.

20.

25.

30.

A pesar de estas características distintivas del fosfato de dimetil-1,2-dibromo-2,2-dicloroetilo, su principal singularidad se evidencia por sus características inesperadas como pesticida multifuncional. Como anteriormente se indicó, el compuesto a que este invento se refiere, combina un alto grado de actividad insecticida, con una reducida toxicidad para los mamíferos. Esta afirmación puede aclararse mejor haciendo referencia a su índice de toxicidad o, en otros términos, el grado de peligro para el aplicador, en el control equivalente de insectos, que se define por la relación siguiente:

$$\frac{LD_{85} \text{ insectos (partes por millón)}}{LD_{50} \text{ ratas - oral (mg/kg)}}$$

El índice de toxicidad se determina y cita con referencia a una clase específica de insectos que son representativos del campo principal de aplicación del insecticida. Los datos tabulares que figuran a continuación, aclaran la posición del compuesto a que este invento se refiere, con respecto a un grupo representativo de compuestos de fosforo, insecticidas, económicamente importante, y de DDT.

El procedimiento por medio del cual se determinan



los valores  $LD_{85}$  para las moscas, puede resumirse como sigue:

5. Se anestesian con  $CO_2$ , moscas hembras (Mosca domestica) y se tratan series triplicadas de 20 moscas cada una con  $10^{-6}$  mililitros de soluciones acetona-tóxico diluída para obtener proporciones de 1.000, 300, 100, 30 y 10 partes por millón de tóxico. Las moscas se colocan a continuación en jaulas de recuperación durante 24 horas a  $26,7^{\circ}C$ . La  $LD_{85}$  se obtiene representando el porcentaje de mortalidad para cada concentración ensayada, en "three-cycle logarithm probit paper".

10. Al determinar la  $LD_{85}$  de gorgojos, se infestan discos triplicados de 0,5 mm. de hojas de brasilina (V. Henderson), con 20 gorgojos de dos manchas (Tetranychus bimaculatus) cada disco y se sumergen en solución de acetona-tóxico diluída para obtener proporciones de 100, 30, 10, 3 y 1 parte por millón de tóxico. El líquido en exceso se sacude y las hojas se colocan sobre papel de filtro en placas Petri corrientes, en las que se secan con una corriente suave de aire caliente, y luego se cubren durante 24 horas a la temperatura ambiente. La  $LD_{85}$  se obtiene representando la mortalidad por 100, para cada concentración ensayada en "two-cycle logarithm probit paper".

25. Para mayor conveniencia, el compuesto a que este invento se refiere, o sea el fosfato de dimetil-1,2-dibromo-2,2-dicloroetilo, en la tabla siguiente se citará como DBCP. Los otros compuestos ensayados aparecerán con sus nombres corrientes convenientemente abreviados.
30. Así, Dipterex, es el fosfato de dimetil-2,2,2-tricloro-1-

245419<sup>8</sup> NO 2 1958



hidroxietilo; TEPP, es el pirofosfato de tetraetilo, y Parathion es el tionofosfato de p-nitrofenil-dietilo.

Compuesto	LD <sub>50</sub> ratas, oral (mg/kg)	LD <sub>50</sub> ratas, démica (mg/kg)	LD <sub>85</sub> gorgojos (partes por millón)	LD <sub>85</sub> moscas (partes por millón)	Indice de toxicidad, gorgojos x 10 <sup>2</sup>	Indice de toxicidad, moscas x 10 <sup>2</sup>
DBCP	430	1000+	5	21	1.1	4.8
DDVP	80	275	5	31	6.3	39.0
Dipterex	475	-	26	700	5.5	147.0
Parathion	6	-	3	30	50.0	500.0
TEPP	2	-	85	285	4250.0	14,250.0
Malathion	1400	-	30	500	2.1	36.0
DDT	250	-	Ineficaz	1000	-	400.0

15. Sobre la base de estos datos, es completamente evidente que el compuesto de que se trata es acusadamente más inocuo para la aplicación práctica, que el malathion, para un control equivalente de los insectos. Adicionalmente, aunque el compuesto similar DDVP, se considera

20. convencionalmente como un insecticida notable por esencia, sin embargo el derivado di-bromado del producto tiene no solo una toxicidad apreciablemente mejorada para los mamíferos, sino que ha mejorado este aspecto de seguridad sin perder y en algunos casos mejorando la

25. actividad como insecticida. Estas propiedades extraordinarias con respecto al derivado dibromado del producto de DDVP, no se amplian a los derivados dibromados correspondientes de los homologos de DDVP, dado que el fosfato de dietil-1,2-dibromo-2,2-dicloroetilo, dió por resultado

30. una LD<sub>50</sub> ora, para las ratas corrientes Long-Evans de

18 NOV 1963

150 mg/kg.

Además de esta actividad insecticida tan sobresaliente, el compuesto de referencia, ha demostrado una actividad fungitóxica efectiva, en ensayos extensos

5. contra hongos patógenos representativos. Los resultados tubulares que figuran a continuación, indican los datos obtenidos en comparación directa con el DDVP origen, y el fosfato de dimetil-1,2,2,2-tetracloroetilo y análogo, que por conveniencia se representa por DCCP.
10. Estos datos fungicidas se obtuvieron por un procedimiento de ensayo en el que se sumergieron discos de papel de filtro, durante 24 horas, en un cultivo agitado, preparado hacía 60 horas, de los hongos indicados, a saber: Rhizoctonia solani, Sclerotinia sclerotiorum, Botrytis cinerea, Penicillium italicum,
15. Sclerotinia fructicola y Phytophthora cinnamomi, después de lo cual se trasladaron por triplicado a placas Petri que contenían dextrosa normal de patata y agar. Estas placas se colocaron en una mesa giratoria y se rociaron con la solución a ensayar de los compuestos disueltos en un disolvente de keroseno-acetona, 1:1, en una torre de rociado Eastburg-McCaskey, a 2,8 kg/cm<sup>2</sup>, durante 25 a 30 segundos. Las placas expuestas permanecieron en la mesa giratoria durante un minuto después
20. de la aplicación del rociado, para permitir que se posara la neblina. Las placas se incubaron a continuación durante varios días a las temperaturas óptimas después de lo cual se midió el grado medio de crecimiento, llevándose a cabo cuatro mediciones de cada colonia.
25. Los resultados obtenidos y tabulados en la tabla
- 30.

245419<sup>18</sup> NOV



siguiente, representan el grado medio de inhibición de crecimiento con respecto al cultivo de control, o testigo, rociado solamente con el disolvente

Compuesto	Concen- tración %	R.solani	S.sclero- tiorum	B.cinerea	P.ita- licum	S.fruc- ticola	P.cinna- momi
DDVP	0.25	7	9	1	6	0	2
DCCP	0.25	0	0	8	9	0	7
DBCP	0.25	95	100	91	86	81	99

En la aplicación del compuesto de este invento

- 10. como pesticida multifuncional, puede emplearse una variación considerable en las fórmulas de preparación. Así, el DBCP, puede aplicarse como líquido o como componente en un polvo seco o susceptible de mojarse. En la preparación de concentrados líquidos adaptables a la dilución acuosa en el campo, es preferible preparar el
- 15. DBCP en combinación con agentes emulsionadores y disolventes hidrocarburoados, tales como disolventes alifáticos de UR elevado, o determinados hidrocarburos aromáticos, tales como el xileno. En la preparación de
- 20. mezclas en polvo, pueden emplearse diferentes combinaciones de materiales soportes sólidos e inertes, tales como talco, greda, yeso, bentonita y otros diluyentes sólidos inertes. Además, las preparaciones sólidas en forma de polvos susceptibles de mojarse, implican la presencia de
- 25. agentes adecuados de emulsificación y mojado, en combinación con el diluyente sólido e inerte.

Otra característica del DBCP, que permite su aplicación final en cosechas comestibles cerca de la recolección, es su falta de persistencia o, en otros términos, el corto efecto residual del pesticida a

30.

245419

18 NOV 1957



- 11 -

diferencia de la acción residual relativamente larga del DDVP. Además, el índice de toxicidad excepcionalmente bajo del compuesto de que se trata, permite su aplicación en recintos o zonas cerradas, en las que no puede evitarse fácilmente el contacto de animales o personas. Estas zonas especiales se presentan en la aplicación en los invernáculos, en el empleo en graneros de granjas, y en la aplicación en jardines y habitaciones.

5. Evidentemente pueden introducirse muchas modificaciones y variaciones en el invento, sin separarse del espíritu y alcance del mismo y, por tanto, solo está sujeto a las limitaciones indicadas en las reivindicaciones adjuntas.

N O T A

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

15. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica con fecha 19 de noviembre de 1957, nº Ser. 697.334, acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "Procedimiento de preparación de fosfato de dimetil-1,2-dibromo-2,2-dicloroetilo"; caracterizándose por lo siguiente:

20. 1º.- Procedimiento de preparación de fosfato de

18 NOV.



245419

dimetil-1,2-dibromo-2,2-dicloroetilo, en forma de sólido blanco y cristalino, con un punto de fusión de 25,5° á 26,5°C.

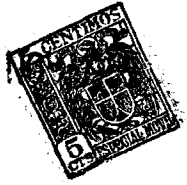
- 5. 2°.- Procedimiento de preparación de fosfato de dimetil-1,2-dibromo-2,2-dicloroetilo, caracterizado por comprender el hacer reaccionar fosfato de dimetil-2,2-diclorovinilo, con bromo, en presencia de un disolvente alifático inerte y sometido a catalisis fotoquímica, mientras se mantiene una proporción de bromo libre en la
  - 10. mezcla de reacción, inferior al 4% en peso aproximadamente, y una temperatura del orden de 0° á 30°C., retirando a continuación los productos volátiles del sistema de reacción y separando un producto de baja viscosidad que cristaliza para formar un sólido blanco y cristalino.
  - 15. 3°.- Procedimiento de preparación de fosfato de dimetil-1,2-dibromo-2,2-dicloroetilo, caracterizado por permitir la obtención de una composición pesticida, multifuncional, que comprende fosfato de dimetil-1,2-dibromo-2,2-dicloroetilo como componente tóxico activo, en combinación
  - 20. con un soporte pesticidamente inerte.
  - 25. 4°.- Procedimiento de preparación de fosfato de dimetil-1,2-dibromo-2,2-dicloroetilo, caracterizado por permitir la obtención de una composición según lo especificado en la reivindicación 3ª, que contiene un agente emulsionador adecuado para dispersar la composición en un medio acuoso.
  - 30. 5°.- Procedimiento de preparación de fosfato de dimetil-1,2-dibromo-2,2-dicloroetilo; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.
- Esta memoria consta de doce hojas escritas a

- 13 -

máquina por una sola cara.

245419

18



Madrid,

18 NOV. 1958

CALIFORNIA SPRAY-CHEMICAL CORPORATION.

J. GÓMEZ ACERO Y MODET  
P. P.