

274121

P- 21.962

P. 3027 Sp



1 1962

Rehecha I

274121
JULY 1962

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.,
entidad holandesa, establecida en 30, Carel van Bylandtlaan,
La Haya, Holanda, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE COMPOSICIONES INSEC-
TICIDAS"

La invención se refiere a nuevas composiciones in-
secticidas y a su empleo.

Los compuestos organofosforados, en particular cier-
tos esteres de fosfato que tienen una estructura que será de-
finida más adelante, son bien conocidos como insecticidas sis-
temicos. Estos compuestos funcionan como venenos generales por
5 contacto, por ingestión o por inhalación. Debido a su eficacia,
son ampliamente utilizados como pulverizaciones, polvos y ce-
bos. En general, están caracterizados por una presión de vapor
lo relativamente elevada, y de esta manera se disipan rápidamente

274121 101



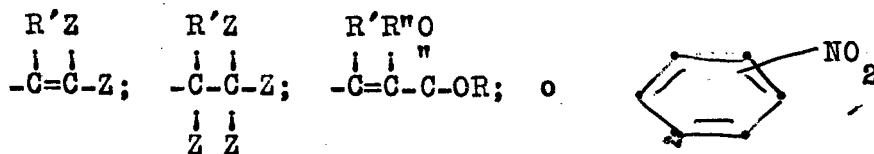
de las cosechas y de las superficies, tratadas. Aunque en general son estables al almacenamiento en seco, se hidrolizan cuando se ponen en contacto con humedad, y como consecuencia deben ser formulados, almacenados y utilizados en condiciones en las que su contacto con agua no impida su utilidad.

Tales esteres de fosfato han sido usualmente empleados en formulaciones sólidas sobre polvos inertes tales como cal, dolomia, yeso, talco, piedra pómez, tierras de diatomeas, caolines, bentonitas y atapulgita. Sin embargo, debido a que las superficies de estos vehiculos pueden ser ácidas o básicas, y debido a que estas superficies absorben humedad los esteres no son estables en general sobre los polvos durante largos periodos, y tienden a experimentar descomposición.

La invención se refiere a nuevas composiciones insecticidas estables que comprenden una sustancia macromolecular orgánica sólida y un compuesto de organofósforo insecticida que tiene la fórmula general



en la cual los grupos R son grupos alcohilo, X es oxígeno o azufre y M es un grupo que tiene la estructura





en la cual R' es hidrógeno o un grupo alcoholilo, Z es halógeno y R'' es hidrógeno, un grupo alcoholilo o halógeno.

Las composiciones de la invención poseen resistencia superior a la hidrólisis, y tienen una forma estable seca que se presta fácilmente por sí misma al almacenamiento, y a su empleo en forma de polvo, gránulos o formas sólidas similares. Las composiciones insecticidas de la invención son eficaces para producir vapores de los insecticidas a velocidades controladas. Son fácilmente preparadas y manipuladas y proporcionan una formulación estable resistente a la humedad, con lo cual se retiene la eficacia del pesticida de organofósforo durante periodos prolongados.

La sustancia macromolecular orgánica sólida presente en las composiciones de la invención, tiene preferiblemente un peso molecular por encima de 1000. La sustancia macromolecular puede ser termoendurecible o termoplástica, aunque las últimas son más fácilmente empleadas en la formulación de las composiciones de la invención. Ejemplos de sustancias macromoleculares adecuadas son las poliolefinas tales como polietileno, polipropileno, y copolímeros de etileno y propileno; poliácridatos, tales como polímeros y copolímeros de acrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo y metacrilato de etilo; polímeros de compuestos vinílicos, tales como poliestireno, divinilbenceno polimerizado; halogenuros de polivinilo, tales como cloruro de polivinilo; acetales de polivinilo, tales como butiral de polivinilo, compuestos de polivinilideno, tales como cloruro de polivinilideno; elastómeros sintéticos y naturales, tales como el caucho obtenido a partir de la hevea brasiliensis; cis-1,4-poliisopreno; polibutadieno y caucho SBR; resinas de urea-formaldehído y de melamina-

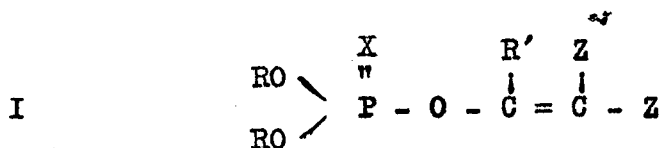


formaldehído; resinas epoxi tales como los polimeros de los éteres poliglicidílicos de los fenoles polivalentes; plasticos de celulosa tales como acetato de celulosa, butirato de celulosa y nitrato de celulosa y poliuretanos. La elección de la sustancia macromolecular dependerá del compuesto de organofosforo particular con el cual haya de ser formulada y de las condiciones en las cuales se haya de emplear la formulación final. La sustancia macromolecular, para que sea de la máxima eficacia debe ser insoluble en agua y presentar una superficie hidrófoba para que de esta manera se oponga a la absorción de humedad sobre su superficie.

La sustancia macromolecular es, preferiblemente, un polimero o un copolimero de un compuesto vinílico tal como, por ejemplo, los halogenuros de polivinilo, tales como cloruro de polivinilo y fluoruro de polivinilo; los esterres de poliacrilato y polimetacrilato, tales como acrilato de polimetilo y metacrilato de polimetilo; y los polímeros de bencenos tales como poliestireno y vinil-tolueno polimerizado. Debido a que reunen las propiedades físicas más convenientes con la mayor compatibilidad para los compuestos insecticidas de organofósforo, las sustancias macromoleculares más preferidas son los polimeros o copolímeros de cloruro de vinilo.

El grupo M del compuesto insecticida de organofósforo presente en las composiciones de la invención, no contiene preferiblemente más de 8 átomos de carbono.

Cuando el compuesto insecticida de organofósforo posee la fórmula estructural





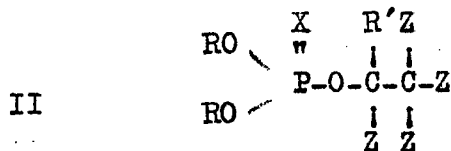
74121

cada grupo alcoholo no tiene preferiblemente más de 4 átomos de carbono, ya que las cadenas de alcoholo más largas reducen la volatilidad del ester. Los átomos de halógeno Z son preferiblemente cloro o bromo, porque en este caso el compuesto de organofosforo posee la actividad insecticida más elevada.

Ejemplos de compuestos de organofósforo que tienen la fórmula I son el dimetil fosfato de beta, beta-diclorovinilo; dietil fosfato de beta, beta-diclorovinilo; di-n-butyl fosfato de beta, beta-diclorovinilo; dimetil fosfato de beta, beta-dibromovinilo; dietil fosfato de beta, beta-dibromovinilo; dietil fosfato de beta-cloro-beta-bromovinilo; metil etil fosfato de beta, beta-diclorovinilo; dimetil fosfato de beta, beta-dicloro-alfa-metilvinilo; y los tiofosfatos correspondientes. De estos el compuesto más preferido, caracterizado por su superior compatibilidad, actividad insecticida y volatilidad, es el dimetil fosfato de beta-dicloro-vinilo, conocido comunemente como DDVP.

Las composiciones insecticidas que contienen estos compuestos son eficaces contra los mosquitos, garrapatas, áfidos, moscas domésticas, gorgojos del algodón y pestes similares.

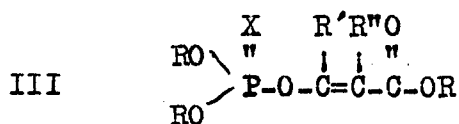
Los compuestos de organofosforo de la formula





preferidos, son los fosfatos de dialcohol 1,2-dibromo-2,2-dicloro-
 roetilo, que pueden ser obtenidos por adición de bromo al doble
 enlace olefínico de los compuestos de la fórmula I. Ejemplos
 de esteres de fosfato que tienen la fórmula II son el dietil
 fosfato de 1,2-dibromo-2,2-dicloroetilo; el fosfato de 1,1,2,2-
 5 tetrabromodietilo; el fosfato de 1-bromo-2,2-dicloro-1-metile-
 tildietilo; el dimetil fosfato de 1-bromo-2,2,2-tricloropropi-
 lo; el metil etil fosfato de 1,2-dibromo-2,2-dicloro-propilo;
 el etil dietil fosfato de 1-bromo-2,2,2-tricloro-1-metilo; y
 10 los tiofosfatos correspondientes. El más preferido, debido a
 sus propiedades físicas e insecticidas, es el dimetil fosfato
 de 1,2-dibromo-2,2-dicloro-etilo, el cual puede ser obtenido
 por bromación de DDVP. Las composiciones que contienen estos
 dialcohol esteres de tetrahaloalcoholo, son eficaces contra
 15 las garrapatas, áfidos, escarabajos, moscas domesticas, mos-
 quitos, gorgojos del algodón, hormigas, tábanos y semejantes.

Quando el compuesto insecticida de organofósforo
 posee la estructura



se prefiere que cada grupo alcoholo sea un grupo alcoholo in-
 25 ferior que no tenga más de 4 átomos de carbono, y que el haló-
 geno sea cloro o bromo. Ejemplos de esteres de fosfato que tie-
 nen la fórmula III son el dietil fosfato de beta-cloro-beta-
 carboetoxi-alfa-metilvinilo; dimetil fosfato de beta-carbometo-
 xi-vinilo; dietil fosfato de alfa,beta-dimetil-beta-carboetoxi-
 30 vinilo; metil etil fosfato de beta-carbopropoxivinilo; el di-

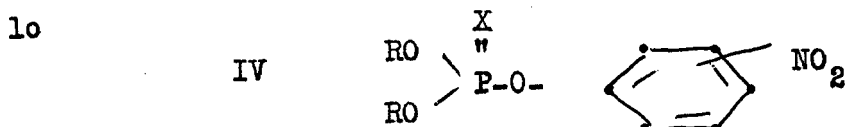
274121



propil fosfato de beta-metil-beta-carbometoxi-vinilo y los es-
teres correspondientes del ácido tiofosfórico. El compuesto
más preferido de este tipo, es el dimetil fosfato de 2-carbome-
toxi-1-metilvinilo.

5 En todos los casos en que se describen fosfatos de
vinilo, se piensa en ambos isómeros cis- y trans-.

Cuando el compuesto insecticida de organofosforo
tiene la fórmula



los grupos R son preferiblemente grupos alcoholo inferior que
no tengan más de 4 átomos de carbono, y X es preferiblemente
15 azufre. Estos compuestos son comunmente conocidos como para-
tiones. Los compuestos adecuados de este tipo son el tiofosfa-
to de metil etil p-nitrofenilo; el tiofosfato de di-n-propil
p-nitrofenilo; el fosfato de dietil p-nitrofenilo; el fosfato
de dimetil p-nitrofenilo; el fosfato de etil propil p-nitro-
20 fenilo. Los miembros más preferidos de esta clase son el tio-
fosfato de dimetil- p-nitrofenilo y el tiofosfato de dietil
p-nitrofenilo, conocidos comunmente como metilparation y para-
tion.

Es una característica importante de la invención,
25 el que los compuestos insecticidas de organofósforo sean también
plastificantes superiores para las sustancias macromoleculares
orgánicas sólidas, en particular para los polímeros de compues-
tos vinílicos.

Las composiciones de la invención, contienen prefe-
30 riblemente hasta aproximadamente 70% en peso del compuesto in-



secticida de organofósforo. La cantidad deberá ser preferible-
 mente suficiente para plastificar la sustancia macromolecular
 obteniéndose una composición seca y sólida al tacto. La canti-
 dad total de ester de fosfato que puede ser mantenida en la
 5 composición como plastificante, dependerá, como es natural, de
 la naturaleza del ester de fosfato particular y de la naturale-
 za de la sustancia macromolecular con la cual es mezclado. Sin
 embargo, en general, menos del 5% en peso del ester de fosfato
 no posee efecto plastificante sustancial, mientras que en com-
 10 posiciones en las que el contenido en ester es superior al
 75% en peso, es superado el límite de solubilidad del ester
 en X la sustancia macromolecular sólida y la mezcla resultante
 es húmeda o gomosa.

Mientras que los compuestos de organofosforo descri-
 15 tos son, en general, suficientemente solubles en la sustancia
 macromolecular, los compuestos de fosforo que tienen la fórmu-
 la general



en la que X es oxígeno, poseen compatibilidad algo mayor en
 las sustancias macromoleculares, en particular en los compues-
 25 tos polivinílicos, y por esta razón son preferidos como plasti-
 ficantes estos compuestos de organofosforo.

La preparación de las composiciones de la invención,
 es llevada a cabo por métodos usuales. Debido a la gran compa-
 tibilidad de los esteres de fosfato en las sustancias macromo-
 30 leculares, las composiciones pueden ser preparadas simplemente



74121

5 por mezclado mecánico del ester con la sustancia macromolecu-
lar pulverizada. Si el polvo resultante es seco, puede enton-
ces ser utilizado tal cual. Las pastas fluidas, o "plastisoles"
pueden ser hechas de manera que puedan ser moldeadas, sometidas
a extrusión, a colada, o formadas de otra manera en otras for-
mas tales como hojas, varillas, gránulos y espumas. En algunos
casos, la mezcla del compuesto de organofosforo y la sustancia
macromolecular, debe ser calentada preferiblemente en un reci-
piente cerrado, hasta 100°C o más para conseguir la solidifi-
cación o "fusión" de la sustancia macromolecular. Alternativa-
mente, el compuesto de fosforo puede ser incorporado en la sus-
tancia macromolecular, por amasado empleando disolventes mutuos,
y por otros métodos de mezcla similares. Los esteres de fosfato
pueden tambien ser incorporados en un monómero líquido tal co-
mo estireno o metacrilato de metilo, o en una resina líquida
tal como las resinas epoxi, antes de la polimerización o cura-
do.

Las composiciones resultantes contienen el compuesto
de organofosforo en solución sólida, pero sustancialmente en
forma químicamente no cambiada. La composición es seca al tac-
to, estable de manera dimensional, y puede ser formada en for-
mas útiles por métodos usuales. Por ejemplo, una pasta de clo-
ruro de polivinilo que contiene 30% en peso de fosfato de di-
clorovinil dimetil, puede ser sometida a extrusión con aplica-
ción simultánea de calor, para formar hilos los cuales pueden
ser cortados en longitudes convenientes para ser sometidas a
extrusión, con el fin de conseguir gránulos cilíndricos sólidos.
Alternativamente, la composición puede ser sometida a ex-
trusión en hojas, las cuales a su vez pueden ser cortadas en
tiras. El cloruro de polivinilo que contiene 20% en peso de

274121



fosfato de dimetil diclorovinilo, en combinación con plastifi-
cante adicional y un agente hinchador, puede ser preparado en
forma de espumas del material. La forma del producto deseado,
será determinada por el empleo al cual está destinada la com-
5 posición. De esta manera estará claro que la invención se re-
fiere también a los artículos conformados los cuales consisten
total o parcialmente en una composición insecticida como se
describió anteriormente.

Las composiciones de la invención actúan como gene-
10 radores de insecticidas en fase vapor. Debido a que los com-
puestos de fosforo son volátiles, tienden a evaporarse desde
la superficie de la composición a la atmosfera que los rodea.
Debido a que los esteres de fosfato descritos están caracteri-
zados por su actividad insecticida elevada en la fase de vapor,
15 solamente es necesario liberar pequeñas cantidades del ester
en un tiempo determinado, para hacer las composiciones elevada-
mente eficaces. Por ejemplo una concentración de solamente 0,03-
0,04 μ g/litro de fosfato de dimetil diclorovinilo en aire, es
letal para los mosquitos.

20 La velocidad de liberación del ester de fosfato des-
de una masa dada de la composición al aire libre en un tiempo
determinado, dependerá de la temperatura, de la concentración
del compuesto de fosforo en la composición, de la cantidad de
superficie libre, y de la velocidad de difusión del ester de
25 fosfato hacia la superficie, siendo la última la etapa de con-
trol de velocidad. Debido a que los esteres de fosfato están
protegidos de la humedad por la sustancia macromolecular hasta
que alcanzan la superficie, las composiciones de la invención
sirven como generadores continuos de larga vida de ester re-
30 ciente no hidrolizado, aún bajo condiciones de humedad relativa

274121



elevada. Por otra parte, cuando se guardan en recipientes herméticos en los que la atmosfera se satura rápidamente con ester de fosfato, las composiciones pueden ser almacenadas durante periodos prolongados, sin disminución apreciable en el contenido en ester.

Las presiones de vapor de algunos esteres de fosfato insecticidas, son presentadas en la siguiente tabla:

10	Ester	Temperatura °C	Presion de vapor mm Hg
	Fosfato de dimetil-2,2-diclorovinilo	60 32	0,296 0,032
	Dimetil fosfato de 2-carbometoxi-1-metilvinilo	21	0,0029

15 Los esteres de fosfato de dialcohol vinilo, en particular los esteres de dimetil vinilo, son los más volátiles y, por esta razon, son particularmente útiles en las composiciones de la invención.

20 En general, cuando los esteres de fosfato del tipo descrito, son dispersados bajo las condiciones de que se dispone en el campo, por ejemplo como polvos o pulverizados, se disipan a una velocidad indeseablemente rápida. Debido a esta falta de persistencia, deben emplearse repetidas aplicaciones del ester de fosfato, con el fin de obtener protección

25 duradera en un área determinada. Sin embargo cuando los esteres son dispersados en forma de sólidos preparados con las composiciones de la invención, la persistencia de los esteres es prolongada materialmente sin riesgo de hidrólisis del material no evaporado.

30 La invención se refiere tambien a un método de con-



274121

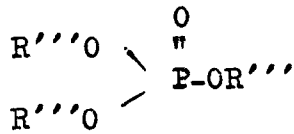
trolar insectos sometiendo los insectos a la acción de una o más de las composiciones insecticidas descritas anteriormente, que pueden estar en forma de artículos con forma.

Debido a su persistencia mejorada y resistencia superior a la hidrólisis, las composiciones de la invención pueden ser utilizadas para aplicaciones en el suelo y en el subsuelo. De esta manera, pueden ser utilizados contra las hormigas, escarabajos, termitas, gusanos y larvas.

Con el fin de preparar composiciones que contengan menores cantidades del compuesto insecticida de organofósforo y que tengan sin embargo una larga persistencia, pueden incluirse en la sustancia macromolecular, una mezcla del insecticida volátil de ester de fosfato de dialcoholo y un plastificante no insecticida relativamente no volátil, tal como los esteres de fosfato neutro. La cantidad total del insecticida y del ester de fosfato no insecticida, debe ser suficiente para plastificar la resina. No se necesita más de aproximadamente el 70% en peso de ester de fosfato total y, para los mejores resultados, debe utilizarse por lo menos el 5% en peso del ester de fosfato eficaz como insecticida. Los esteres inertes como insecticidas adecuados que pueden ser utilizados como diluyentes inertes son, por ejemplo, los fosfatos de triarilo, tal como el fosfato de tri-cresilo, fosfato de trifenilo, fosfato de tri(p-ter-butilfenilo), el fosfato de tri(bifenililo), el fosfato de difenil o-bifenililo, y el fosfato de difenil cresilo; los fosfatos de trialcoholo, tales como el fosfato de tri-n-butilo, fosfato de tri-2-etil-hexilo, fosfato de tri-n-octilo y fosfato de tri-laurilo; y fosfatos mezclados tales como el difenil fosfato de 2-etilhexilo. Estos compuestos pueden ser descritos en general por la fórmula



274121



5 donde R'''' es un grupo arilo, aralcohilo o alcohilarilo, o un grupo alcoholilo que tenga preferiblemente por lo menos 4 átomos de carbono. Estos esteres son, no volátiles virtualmente y debido a su estructura similar, son fácilmente compatibles con los insecticidas de esteres de fosfato en las composiciones de la invención.

10 Otros materiales adecuados, que son eficaces para plastificar la sustancia macromolecular, son los ftalatos, tales como ftalato de dioctilo, ftalato de difenilo, ftalato de dicitclohexilo, ftalato de dimetilo y los ftalatos de dihexilo; los sebacatos, tales como el sebacato de dipentilo, bencil sebacato de n-butilo y sebacato de dibencilo y los
 15 adipatos tales como adipato de dioctilo, adipato de dicaprilo, adipato de diisobutilo y adipato de dinonilo. Otros plastificantes compatibles, son por ejemplo, los polifenilos hidrogenados y los hidrocarburos aromáticos alcoholilados, los plastificantes de poliester, por ejemplo, poliesteres de polioles
 20 tales como hexanodiol y ácidos policarboxílicos tales como ácido sebácico y adípico que tengan pesos moleculares de aproximadamente 2000.

25 Otros materiales tales como odorantes, pigmentos, lubricantes, cargas antioxidantes y estabilizadores a la luz ultravioleta, pueden ser incluidos en las composiciones de la invención. Por ejemplo, se ha encontrado que la estabilidad de la sustancia macromolecular y de los compuestos de fosforo, es prolongada si se incluye en la composición una
 30 cantidad estabilizadora, preferiblemente de 0,1%-10% en peso

274121 100



de un fenol. Son eficaces fenoles tales como el fenol, p-cresol, m-cresol, hidroquinona, resorcinol y pirogalol. La clase de fenoles preferida son los mono- y dihidroxibencenos no sustituidos y alcohol-sustituidos, donde los grupos alcohol no tengan más de 8 átomos de carbono. Una clase particularmente útil de fenoles es la representada por los antioxidantes fenólicos. Los antioxidantes adecuados son los fenoles mononucleares, que tienen un grupo hidroxilo fenólico el cual está estorbado por uno o más grupos alcohol adyacentes, tales como los 2,6-dialcohol fenoles, por ejemplo, el 2,6-di-ter-butil-4-metil fenol; 2,4,6-tri-ter-butil fenol; 2,6-di-ter-butil fenol; 2-metil-6-ter-butil fenol; 2,4-dimetil-6-ter-butil fenol; 2,6-diisopropil-4-metil fenol. Tambien son útiles por ejemplo los estabilizadores bisfenólicos y bifenólicos, por ejemplo el bis-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenil) metano; el bis(2-hidroxi-3-ter-butil-5-metilfenil)metano y el 3,3'-5,5'-tetra-ter-butil bifenol. Los naftoles tales como el beta-naftol, y los alcoholes bencílicos tales como el alcohol 3,5-di-ter-butil-4-hidroxi-bencilico; el alcohol 3,5-diisopropil-4-hidroxibencilico; y el alcohol 3-metil-5-ter-butil-4-hidroxibencilico, son tambien adecuados.

Los siguientes ejemplos ilustrarán la invención. A menos que se indique otra cosa, las proporciones expuestas en los ejemplos, están en partes en peso.

EJEMPLO I

Se añadieron diversas cantidades de fosfato de dimetil 2,2-dicloro-vinilo sobre muestras de cloruro de polivinilo pulverizado (Bakelite QYNV), y se mezclaron las mezclas mecánicamente durante 15 minutos. Al final de este tiempo, las mezclas se examinaron y se obtuvieron los siguientes resultados:

274121



<u>% en peso de ester de fosfato</u>	<u>Naturaleza de la mezcla</u>
10	seca
15	seca
20	seca
5 25	húmeda
30	pasta
35	fluida
40	fluida

10 Estos resultados indican que el cloruro de polivinilo puede absorber hasta aproximadamente 20% en peso del ester sin tratamiento posterior.

Cada una de las mezclas húmedas y fluidas, fueron calentadas hasta 90°C-100°C, durante diez minutos. En cada caso, se obtuvo de esta manera un solido seco y firme.

15 La extracción con disolvente del ester desde estos materiales con cloroformo, mostró que el ester no fué químicamente alterado por el tratamiento y podía ser recuperado sin cambio.

20 EJEMPLO II

Se preparó una espuma sólida que tenía la siguiente composición

	<u>% en peso</u>
25 Cloruro de polivinilo	62,5
Fosfato de dimetil 2,2-diclorovinilo	12,5
Fosfato de tricresilo	25,0
	<u>100,0</u>

30 Esta espuma fué colgada en un conducto a través del cual pasaba una columna móvil de aire a la temperatura am-

274121



biente y fué separada a intervalos para determinar la velocidad a la cual la espuma producía el éster en forma de vapor. Fueron obtenidos los siguientes datos:

	<u>Tiempo de exposición, días</u>	<u>Velocidad de vaporización, $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{hora.}$</u>
5	0	32
	7	13
	23	9
	32	8
10	51	1

La espuma estuvo generando vapor de éster bastante despues de que una cantidad equivalente del éster en forma líquida se habría evaporado.

15 EJEMPLO III

Se prepararon gránulos de mallas 9/24 que tenían la siguiente composición:

	<u>% en peso</u>
20 Cloruro de polivinilo	70
Fosfato de dimetil 2,2-diclorovinilo	30

	100%

Muestras de los gránulos anteriores y tambien de los gránulos que contenian Pikes Peak 9H66, DDVP y 2,6-di-ter-butyl-4-metilfenol en bolsas de malla de dacron, fueron colocadas en un conducto a traves del cual pasaba una columna circulante de aire a la temperatura ambiente. Las bolsas fueron separadas a intervalos y se determinó la velocidad de generación de vapor de éster de fosfato. Se obtuvieron los siguientes resultados:

Vehículo	Cantidad de gránulos, g.	Tamaño de malla.	Inicialmente	Insecticida DDVP vaporizado/hora, mg						
				Después de exposición (días)						
				7	14	21	28	35	42	56
PVca)	15	10/24	1,49	1,55	1,91	1,24	0,74	0,52	-	-
PVC	15	10/24	1,05	1,37	1,13	0,45	0,64	0,31	0,25	0,32
PVC	60	10/24	1,08	1,63	1,37	-	-	0,41	-	-
PVC	60	10/24	4,54	2,40	0,79	-	-	-	-	-
PVC	60	10/24	-	2,26	1,90	-	-	-	-	-
PVC	60	24/60	2,52	-	1,26	-	-	-	-	-
PVC	60	24/60	-	1,25	1,49	-	-	-	-	-
Pikes Peak 9H66 ^{b)}	15	20/40	1,31	0,87	-	0,24	-	-	-	-

a) En este experimento la bolsa de gránulos fué depositada en forma plana durante el ensayo de vaporización. En todos los demás experimentos la bolsa fué suspendida en la cámara.

b) En este experimento los gránulos tenían la composición siguiente:

	%
Pikes Peak 9H66 (0,5% de H ₂ O)	75
DDVP	20
2,6-di-ter-butyl-4-metilfenol	5
TOTAL:	100

274121





27/12/10

Los gránulos de plástico produjeron cantidades apreciables de vapor largo tiempo después de que se habría evaporado una cantidad equivalente del éster líquido.

5

EJEMPLO IV

10

La estabilidad al almacenamiento del fosfato de dimetil-2,2-diclorovinilo formulado sobre arcillas usuales, fué comparada con la de diversas composiciones de cloruro de polivinilo que contenían el éster de fosfato. Se obtuvieron los datos resultantes:

Sobre vehiculos de arcilla granular

Tipo de arcilla	Contenido en agua de la arcilla, % en peso	% de éster		
		Inicial	Después de 2 semanas a 54'4°C	% descomposición
Atapulgita	normal a)	18,4	5,9	68
Montmorillonita	normal a)	19,1	9,3	51
Montmorillonita	0,5 (especialmente seca)	18,9	12,7	33

15

20

a) Los contenidos en agua fueron normales para las arcillas almacenadas, estando entre 6 y 10% en peso.

Formulaciones de cloruro de polivinilo

25

Muestra	% de éster		% de descomposición
	Inicial	Después de dos semanas a 54'4°C	
Gránulos de mallas 9/24	27,0	25,6	5
Gránulos de mallas 24/60	26,8	23,3	13
Polvo	18,3	15,6	15
Espuma	11,3	10,5	7

30

70121 101



Los resultados de los ensayos de estabilidad muestran que las composiciones de cloruro de polivinilo fueron mucho más estables que las formulaciones sobre arcillas.

EJEMPLO V

5

10

15

20

Se polimerizó térmicamente metacrilato de metilo monomérico, con peróxido de benzohilo y con 0,1% en peso de fosfato de dimetil-2,2-di-clorovinilo en la mezcla. El producto fué una resina sólida seca y tenaz. En otra preparación se calentó metacrilato de metilo monomérico que contenía 0,1% en peso de fosfato de dimetil-2,2-diclorovinilo, sobre un baño de vapor hasta que su viscosidad se incrementó notablemente. En este momento se añadió suficiente fosfato de dimetil 2,2-diclorovinilo para que la mezcla contuviese un 10% en peso de fosfato. Esta mezcla fué dejada que polimerizase, a continuación, a 50-168°C, hasta que se obtuvo un producto polimérico seco, tenaz y duro. Seguidamente, se mezcló el producto con arcilla de atapulgita y agentes dispersantes y se molió en el molino de martillos por tres veces. Así se obtuvo un polvo finamente dividido.

De la misma manera se preparó una resina de poliestireno sólida que contenía fosfato de dimetil 2,2-diclorovinilo.

EJEMPLO VI

25

30

Se preparó una composición insecticida sólida, mezclando Polyol Resinoso X-450 (una resina de estireno-alcohol alílico polimerizada), con 3,6% en peso de fosfato de dimetil 2,2-diclorovinilo. A partir de esta composición se formó un polvo fluido, seco y suave. Se obtuvo un resultado similar empleando como ester de fosfato un 5% en peso de fosfato de

274121

10M



dimetil 1,2-dibromo-2,2-dicloroetilo.

EJEMPLO VII

5 Se preparó una composición insecticida sólida, mezclando resina disacrílica (poliacroleína), con un peso igual de fosfato de dimetil 2,2-diclorovinilo. A partir de esta mezcla se preparó un polvo fluido, seco y suave.

Se obtuvo un resultado similar cuando el ester de fosfato empleado, fué el tiofosfato de dimetil-nitrofenilo.

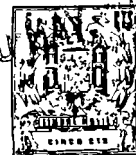
10

EJEMPLO VIII

15 Se colgaron cada una de las muestras de cloruro de polivinilo que contenian fosfato de dimetil 2,2-diclorovinilo, en una bolsa de malla, en el centro de cabinas separadas, sustancialmente cuadradas, que tenian un volumen de, por lo menos, aproximadamente 14 m³. Al final de los tiempos especificados en la tabla, se introdujeron mosquitos en las cabinas, durante una exposición de 30 minutos. Fueron determinadas las velocidades de atontamiento y mortalidad de los mosquitos en cada tiempo y en cada cabina. Los datos resultantes son presentados en la siguiente tabla:

20

274121



Muestra

% de atontamiento y
mortalidad

	<u>2 horas</u>	<u>24 horas</u>	<u>48 horas</u>	<u>7 días</u>	<u>15 días</u>
Granulos de clo- ruro de polivinilo de mallas 24/60	100%	100%	100%	100% [*]	100%
30% en peso de DDVP	100%	100%	100%	100%	100%
Gránulos de clo- ruro de polivinilo de mallas 9/24, 30%	100%	100%	100%	100% ^{**}	100%
en peso de DDVP	100%	100%	100%	100%	70%

10

* La cabina fué aireada durante 5 horas al cabo de 7 días.

** La cabina fué aireada durante 8 horas al cabo de 7 días.

EJEMPLO IX

15

Se prepararon las siguientes composiciones de polvos insecticidas, y se evaluaron sus eficacias sobre mosquitos, introduciendo el polvo en cabinas de 2,40 x 2,40 x 2,40 m. Los resultados obtenidos son presentados en la siguiente tabla:

20

274121

10/13



Toxicidad residual de los polvos plasticos para
mosquitos adultos Anopheles Albimanus expuestos a depósitos
durante 1 hora

5	Formulación	Dosis mg/0,09m ²	Super- ficie	% medio de mortalidad en 24 hr. en el interva- lo indicado		
				Reciente	1 día	7 días
	25% de DDVP-75% de disacrilo	100	vidrio	100	100	100
	" " " "	100	contra- chapado	100	100	100
	" " " "	100	fango	100	100	0
10	" " " "	200	fango	100	100	0
	7,6% de DDVP-15,2% de Aroclor 5460	100	fango	100	100	10
	7,6% de DDVP-Novolaca	100	fango	100	0	20
	7,6% de DDVP-Resina PBF (resina de formaldehido -hidrocarburo).	100	fango	100	60	15

15

EJEMPLO X

Se mezcló con fosfato de dimetil 2,2-diclorovinilo una resina Epon líquida (poliepóxido) que contenia un agente de hinchamiento de cloro-fluoroalcano (Freon 11), y se añadió a la mezcla una solución de trifluoruro de boro en etilenglicol, suficiente para formar una mezcla de 0,1% en peso en el trifluoruro. La mezcla fué agitada hasta que desprendió calor y se empezó a expandir.

20

De esta manera, fueron preparadas muestras de espuma de poliepoxido sólido que contenian 5%, 10%, 20% y 30% en peso del insecticida. En el molino de martillos se molieron sin dificultad porciones de estas muestras hasta el estado de polvo.

25

Una muestra de la espuma de poliepóxido conteniendo

30



274121

20% del insecticida, fué mantenida a 55°C durante un prolongado periodo. La concentración del fosfato en la espuma, en función del tiempo, fué como sigue:

	<u>Tiempo, días</u>	<u>% del contenido original</u>
5	0	100%
	4	90%
	7	85%
	14	72%

10 Se obtuvieron resultados similares cuando el fosfato usado fué fosfato de dimetil 1,2-dibromo-2,2-dicloroetilo.

EJEMPLO XI

15 Se preparó una mezcla previamente curada de 40 partes de Epom 828 (eter diglicidílico de bis (hidroxifenil)propano), 40 partes de Epon 1001 (una resina de poliepóxido de elevado peso molecular), 10 partes del ester diglicidílico de ácidos mezclados dímero-trímero no saturados, y 14 partes de un agente de hinchamiento de clorofluoroalcano (Freon 11) y con muestras de esta, fueron mezcladas diversas cantidades de fosfato de dimetil 2,2-diclorovinilo.

20 Seguidamente fueron mezcladas pequeñas cantidades de una solución de etilen-glicol que contenía trifluoruro de boro, con la mezcla epoxi. El calor procedente del curado expandió la espuma, y se obtuvo una espuma blanca y sólida, expandida en 7 a 8 veces el volumen de la mezcla original. De esta manera fueron obtenidas espumas que contenían las siguientes composiciones.

274121



% en peso

	<u>DDVP</u>	<u>Mezcla Epon-Freon</u>	<u>Trifluoruro de boro</u>
1	0,5	97,5	2,0
2	1,0	97,0	2,0
5 3	9,2	89,0	1,8
4	4,8	93,3	1,9
Control		98,0	2,0

10 A las dos más elevadas concentraciones de tóxico, la estructura de espuma empezó a alterarse debido a la presencia de DDVP. La relación de expansión fué algo disminuída y la estructura parecía ser de grano ligeramente más grueso que la de las dos espumas que contenían concentraciones inferiores de tóxico.

15 Las espumas fueron ensayadas sobre mosquitos adultos colocando 25 Anopheles albimanus con la espuma, en una caja de carton de 1 l. con ambos extremos de alambarrera. Como alimento se dispuso una almohadilla de agua azucarada. Los mosquitos fueron encerrados durante 24 horas, al cabo de las cuales se hizo el recuento de la mortalidad.

20 Las espumas fueron todas tóxicas para los mosquitos al ensayarlas el mismo día en que fueron preparadas. Las espumas que contenían 4,8 y 9,2% de DDVP, mantuvieron su eficacia residual durante cuatro semanas. Los resultados de estos experimentos están presentados en la siguiente tabla:

25



274121 NOV 1954

Toxicidad de las espumas de DDVP para los mos-
quitos adultos *Anopheles Albimanus*.

Tanto por ciento de mortalidad al cabo
de las semanas indicadas

Muestra	% de DDVP	Reciente	1	2	3	4	8	16
5 Control	0	0	0	0	0	-	-	-
1	0,5	92	0	8	0	-	-	-
2	1,0	100	8	44	0	-	-	-
3	9,2	100	100	100	100	100	100	100
4	4,8	100	100	100	100	100	100	100

10

Se obtuvieron resultados similares cuando se empleó dimetil fosfato de 2-carbometoxi-1-metilvinilo, en lugar del fosfato de dimetil 2,2-diclorovinilo.

EJEMPLO XII

15

Se preparó una espuma de resina Epon que contenía fosfato de dimetil 2,2-diclorovinilo (DDVP). Los materiales utilizados en esta preparación fueron los siguientes:

20

90 g. de resina X-30 ESPUMA-EPON (un eter poliglicidílico de bis (hidroxifenil) propano conteniendo Freon 11)

10 g. de DDVP

2,5 g de Agentes de Curado G (1,5 partes de trifluoruro de boro hidratado en 14,25 partes de polietilenglicol)

25

El DDVP fue añadido a la resina X-30 de Espuma de Epon y fué bien mezclado. El agente de Curado G fué añadido, agitándose la mezcla vigorosamente durante 1 minuto. Seguidamente, se dejó la mezcla en reposo hasta que cesó el curado y la formación de espuma. Se desprendió una cantidad de calor

30

274121



significativa en esta operación, y aparentemente una gran cantidad del tóxico fué vaporizado o se descompuso.

EJEMPLO XIII

5 Se preparó una formulación de cloruro de polivinilo granular conteniendo fosfato de dimetil 2,2-diclorovinilo (DDVP). Los materiales utilizados fueron los siguientes:

23 g. DDVP

77 g. polvo de Cloruro de Polivinilo (Bakelite QYNV)

10

El DDVP fué añadido como una fina pulverización, mientras se mezclaba en el mezclador de volteo pequeño el cloruro de polivinilo pulverizado. Durante la operación de volteo, la resina formó glóbulos blandos, recubiertos de polvo. Después de la adición del tóxico, se tamizó el material a través de un tamiz de 9 mallas. Los terrones que dejaron de pasar fueron forzados a pasar a través de este tamiz frotando suavemente con una escobilla. Los glóbulos blandos fueron extendidos en forma de una delgada capa y curados por medio del calor en una estufa a 130°C durante 3 minutos. Resultaron gránulos firmes suficientemente duros. Estos fueron tamizados mecánicamente en fracciones de 9 hasta 24 mallas y desde 24 hasta 60 mallas. Aproximadamente del 80 al 85% de la mezcla, estaba entre 9 y 60 mallas.

25

EJEMPLO XIV

Se prepararon bolitas de plástico que contenían cloruro de polivinilo y fosfato de dimetil 2,2-diclorovinilo (DDVP). Los materiales utilizados fueron:

30

274121



6 g. de polvo de Cloruro de Polivinilo (Bakelite QYNV)
4 g. de DDVP

5 Se formó un plastisol mezclando la resina y el DDVP.
La pasta formada fué moldeada en forma de bolitas sobre un
panel de formación de pildoras. Mientras estaban en el mol-
de, las pildoras fueron gelificadas colocando el panel sobre
un baño de vapor y calentando durante 10 minutos por cada
cara. Se consiguió una fusión final por curado al calor de
las pildoras gelificadas en una estufa a 130°C durante 4 mi-
10 nutos. Resultaron pildoras de plastico mecánicamente esta-
bles.

EJEMPLO XV

15 Se preparó un polvo que contenia cloruro de polivi-
nilo (PVC) y fosfato de dimetil 2,2-diclorovinilo (DDVP) co-
mo tóxico. Se utilizaron los siguientes materiales:

24 g. de polvo de cloruro de polivinilo (Bakelite QYNV)
6 g. de DDVP

20 El DDVP fué añadido gota a gota a la resina, mien-
tras se agitaba la última constantemente. Se formaron muchos
terrones blandos y pequeños los cuales fueron deshechos mo-
liéndolos en un mortero. Seguidamente el polvo fué tamizado
por frotamiento a traves de un tamiz de 40 mallas, consiguien-
do un polvo estable y seco.
25

EJEMPLO XVI

Se prepararon pildoras de plastico consistentes en
cloruro de polivinilo y dimetil fosfato de 2-carbo-metoxi-1-
metilvinilo (CMDP). Los materiales utilizados fueron:

30

274121



6 g. de polvo de cloruro de polivinilo (Bakelite QYNV)

4 g. de CMDP

5 Se formó un plastisol mezclando juntos el CPV y el CMDP. La pasta formada fué moldeada en píldoras sobre un panel de formación de píldoras. Mientras estaban en el molde, las píldoras fueron gelificadas por calentamiento del panel sobre un baño de vapor durante 10 minutos por cada una de las caras. Resultaron píldoras de plastico duras y mecánicamente estables.

10

EJEMPLO XVII

Se prepararon píldoras de plastico consistentes en cloruro de polivinilo e insecticida de metil paration, utilizando los siguientes materiales:

15

6 g. de polvo de cloruro de polivinilo (Bakelite QYNV)

4 g. de metil paration industrial

Se formó un plastisol mezclando juntos el CPV y el insecticida de metil paration. La pasta formada fué moldeada en píldoras en un panel de formación de píldoras. Mientras estaban en el molde, las píldoras fueron gelificadas por calentamiento del panel sobre un baño de vapor durante 10 minutos por cada una de las caras. Resultaron píldoras de plastico duras mecánicamente estables.

20

25

EJEMPLO XVIII

Se preparó un material plastico que contenía fosfato de dimetil 2,2-diclorovinilo (DDVP) y que tenia un área superficial grande.

30 Los ingredientes utilizados en esta formulación son



774621

como sigue:

- 20 g. de polvo de cloruro de polivinilo (Bakelite QYNV)
- 8 g. de fosfato de tricresilo
- 5 4 g. de DDVP
- 12 g. de Freon 11 (Tricloromonofluorometano)

El DDVP y el fosfato de tricresilo fueron mezclados juntos y se añadieron lentamente con agitación sobre el polvo de CPV. Este plastisol fué bien mezclado para asegurar una buena distribución. Después de esto, se añadió el F-11 y se mezcló con el plastisol. La mezcla fué vertida dentro de un disco de petri de 9 cm. de diámetro, y colocado sobre un baño de vapor. A esta temperatura, el Freon 11 se volatilizó al tener lugar la gelificación del plastisol. Resultó un bizcocho que poseía una superficie irregular y porosa de área superficial considerable.

Después de la fusión de este bizcocho poroso, se formaron películas transparentes a partir de porciones de él.

20 EJEMPLO XIX

Utilizando los métodos de los ejemplos anteriores, se preparó una composición resinosa sólida que tenía la siguiente composición:

- 25 Resina de indeno-cumarona 90%
- dimetil fosfato de 2-carbometoxi-1-metil-vinilo 10%

Otra preparación tenía la siguiente composición:

- 30 Piccolastic D-150 (resina de poliestireno) 80%
- dimetil fosfato de 2-carbometoxi-1-metilvinilo 20%

274121



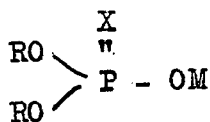
Ambas composiciones estaban caracterizadas por su actividad insecticida.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en E.U.A., el 30 de Enero de 1961, con el nº 85.445, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

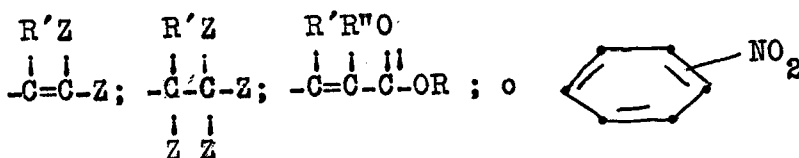
N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan en España para que sean objeto de esta Patente de Invención por VEINTE años, son los siguientes:

1º.- Mejoras introducidas en la fabricación de composiciones insecticidas que comprenden una sustancia macromolecular orgánica sólida y un compuesto de organofósforo insecticida que tiene la fórmula general



en donde R es un grupo alcoholo, X es oxígeno o azufre y M es un grupo que tiene la estructura



en donde R' es hidrógeno o un grupo alcoholo, Z es halógeno y R'' es hidrógeno, un grupo alcoholo o halógeno.

2º.- Mejoras como se indica en el punto 1, en las que la sustancia macromolecular tiene un peso molecular.

274121 10M



superior a 1.000.

3º.- Mejoras como se indica en el punto 1 ó 2, donde la sustancia macromolecular es termoplástica.

5 4º.- Mejoras como se indica en cualquiera de los puntos 1 a 3, donde la sustancia macromolecular es un polímero o un copolímero de un compuesto de vinilo.

5º.- Mejoras como se indica en el punto 4, donde la sustancia macromolecular es un polímero o un copolímero de cloruro de vinilo.

10 6º.- Mejoras como se indica en cualquiera de los puntos 1 a 5, en las cuales el grupo M no contiene más de 8 átomos de carbono.

15 7º.- Mejoras como se indica en cualquiera de los puntos 1 a 6, en las que M tiene la estructura $\begin{matrix} R'Z \\ | \quad | \\ -C=C- Z \quad Y \end{matrix}$ cada grupo alcoholilo no tiene más de 4 átomos de carbono.

8º.- Mejoras como se indica en el punto 7, en las que el compuesto de organofósforo insecticida es dimetil fosfato de beta, beta-diclorovinilo.

20 9º.- Mejoras como se indica en cualquiera de los puntos 1-6, en las que el compuesto de organofósforo insecticida es un fosfato de dialcohol 1,2-dibromo-2,2-dicloroetilo.

25 10º.- Mejoras como se indica en el punto 9, en las que el compuesto de organofósforo insecticida es dimetil fosfato de 1,2-dibromo-2,2-dicloroetilo.

11º.- Mejoras como se indica en cualquiera de los puntos 1-6, en las que M tiene la estructura $\begin{matrix} R \quad R''O \\ | \quad | \\ -C=C-C-OR, \end{matrix}$ cada grupo alcoholilo no tiene más de 4 átomos de carbono y el halógeno es cloro o bromo.

30 12º.- Mejoras como se indica en el punto 11, en las

274121



cuales el compuesto de organofósforo insecticida es dimetil fosfato de 2-carbometoxi-1-metilvinilo.

13^o.- Mejoras como se indica en cualquiera de los puntos 1-6, en las cuales M es un grupo nitrofenilo y los grupos R no tienen más de 4 átomos de carbono, y X es azufre.

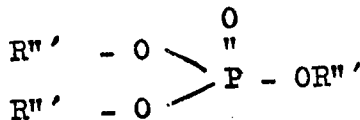
14^o.- Mejoras como se indica en el punto 13, en las cuales el compuesto de organofósforo insecticida es tiofosfato de dimetil p-nitrofenilo.

15^o.- Mejoras como se indica en el punto 13, en las cuales el compuesto de organofósforo insecticida es tiofosfato de dietil p-nitrofenilo.

16^o.- Mejoras como se indica en cualquiera de los puntos 1-15, en las cuales la cantidad de compuesto de organofósforo insecticida está entre 5 y 75% en peso de la composición.

17^o.- Mejoras como se indica en cualquiera de los puntos 1-16, según las cuales las composiciones contienen también un plastificante no insecticida.

18^o.- Mejoras como se indica en el punto 17, en las cuales el plastificante no insecticida tiene la estructura



en la cual R'' es un grupo alcoholilo, arilo, aralcoholilo o alcoholilarilo.

19^o.- Mejoras como se indica en el punto 18, en las cuales R'' es un grupo alcoholilo que tiene por lo menos 4 átomos de carbono.

20^o.- Mejoras como se indica en el punto 18 ó 19,

274121



en las cuales la suma de las cantidades del éster de fosfato insecticida y no insecticida no es mayor del 70% en peso de la composición, y la cantidad del éster de fosfato insecticida es, por lo menos, del 5% en peso.

5 21ª.- Mejoras como se indica en cualquiera de los puntos 1 a 20, según las cuales las composiciones contienen también un fenol como estabilizador.

 22ª.- Mejoras como se indica en el punto 21, en las cuales la cantidad de fenol está entre 0,1% y 10% en peso de la composición.

 23ª.- Mejoras como se indica en el punto 21 ó 22, en las cuales el fenol es un mono- o dihidroxibenceno o un mono- o dihidroxibenceno alcohol-sustituido, que no tiene más de 8 átomos de carbono en el grupo alcohol.

15 24ª.- Mejoras como se indica en cualquiera de los puntos 21 a 23, en las cuales el fenol es un fenol mononuclear que tiene un grupo hidroxilo fenólico el cual está estorbado por uno o más grupos alcohol adyacentes.

 25ª.- Mejoras introducidas en la fabricación de composiciones insecticidas.

20 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

 Esta Memoria consta de treinta y tres hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

25

Madrid, 10 MAY. 1962

P.A.

Alberto de Elzabur
Por Poder.