

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



⑩ ES	⑪ NUMERO	⑩ A 1
	436.037	
	⑫ FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INVENCION

⑬ PRIORIDADES: ⑭ NUMERO	⑮ FECHA	⑯ PAIS
455.481	27 de marzo de 1974	NORTEAMERICA

⑰ FECHA DE PUBLICIDAD	⑱ CLASIFICACION INTERNACIONAL	⑲ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C//A01N	

⑳ TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA ESTABILIZAR 4-CIANO-2,2-DIMETILBUTIRALDOXIMA-N-METILCARBAMATO.

㉑ SOLICITANTE (S)
AMERICAN CYANAMID COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Berdan Avenue, Township of Wayne, Estado de New Jersey, EE.UU.de A.

㉒ INVENTOR (ES)
William Arthur Henderson, Jr.

㉓ TITULAR (ES)

㉔ REPRESENTANTE
D. JAIME GOMEZ-ACEBO

PATENTE DE INVENCION

=====
Ref: Case No. 25.211.

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA ESTABILIZAR 4-CIANO-2,2-DIMETIL-
BUTIRALDOXIMA-N-METILCARBAMATO.

=====

Solicitante: AMERICAN CYANAMID COMPANY, entidad norteamericana,
residente en Berdan Avenue, Township of Wayne, Estado
de New Jersey, EE.UU.de A.

=====

El uso de 4-ciano-2,2-dimetilbutiraldoxima-N-metilcar-
bamato (de aquí en adelante a veces denominado "DIBAM") como
un plaguicida se da a conocer en la patente estadounidense Nº
3.681.505 mientras que la patente estadounidense Nº 3.621.048
5 da a conocer y reivindica el carbamato en sí. Si bien este com-

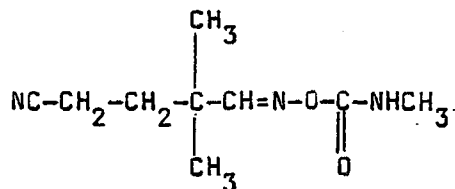
5 puesto posee excelentes propiedades controladoras de insectos
y acáridos tiene una seria desventaja. El compuesto tiene ten-
dencia a degradarse al ser almacenado en el estado sólido o
en solución. Esta degradación se inicia por sí sola y natural-
mente detrae las propiedades atractivas del compuesto como un
10 plaguicida. Si bien las patentes estadounidenses anteriormen-
te mencionadas indican que la clase general de compuestos de
dentro de los cuales está el 4-ciano-2,2-dimetilbutiraldoxima-N-
metilcarbamato, son estables en el almacenamiento, DIBAM no
15 posee una suficiente estabilidad en el almacenamiento para c.
sificarse como un plaguicida comercial atractivo.

15 Ahora se ha hallado que DIBAM puede efizcamente es-
tabilizarse contra la autodegradación formando un complejo del
compuesto con haluro de cobre, cobalto o cinc. Como un mate-
rial sólido complejo, DIBAM no pierde su capacidad de contro-
lar insectos y acáridos después de un almacenamiento durante
períodos prolongados de tiempo y a temperaturas elevadas.

20 Como se mencionó anteriormente, se ha hallado una
nueva clase de complejos que tienen una excelente estabilidad
en el almacenamiento y que poseen la capacidad de controlar
insectos y acáridos al ser diluídos con un disolvente apropi-
do y con la aplicación de la solución resultante a plantas,
tierra, etc. Los nuevos complejos también pueden formularse
como formulaciones en polvo humectable típicas que pueden di-
25 vidirse como soluciones de rociado completas para aplicación
a plantas, tierra, etc.

30 Los nuevos complejos de la presente invención se
producen formando un complejo de 4-ciano-2,2-dimetilbutirald-
oxima-N-metilcarbamato (DIBAM) con los agentes formadores de
complejo de cobre, cobalto o cinc.

DIBAM en sí tiene la estructura general:



5 y se prepara haciendo reaccionar 2,2-dimetil-4-ciano-butiral-
doxima, en benceno, con isocianato de metilo, seguido por trie-
tilamina, como se da a conocer en el ejemplo 10 de la patente
estadounidense Nº 3.621.049.

10 Los nuevos complejos de la presente invención se
preparan formando soluciones en disolventes orgánicos separa-
dos de DIBAM y del agente formador de complejos o una sola so-
lución de cada uno, y mezclando los dos conjuntamente, prefe-
riblemente bajo condiciones anhidras. El DIBAM y el agente for-
mador de complejo se hacen reaccionar luego, variando la tem-
15 peratura de aproximadamente 0°C a 80°C durante 1 minuto hasta
24 horas aproximadamente y con una relación molar de DIBAM a
agente formador de complejos de preferiblemente 1:1 aproxima-
damente.

20 El complejo sólido se recupera luego eliminando sim-
plemente el disolvente tal como por filtración, decantación,
destilación, etc.

25 Los agentes formadores de complejos que demuestran
ser útiles para producir los nuevos complejos de la presente
invención son cloruros, bromuros y yoduros de cobalto, cobre
y cinc, todos los cuales son bien conocidos en el arte.

Los disolventes empleados en la preparación de los
nuevos complejos son, naturalmente, determinados por su uso y

por su capacidad de disolver el haluro metálico involucrado. Disolventes útiles son ya bien conocidos, es decir, pueden hallarse en el manual de química de Lange, e incluyen éteres tales como dietiléter; glicina; diglicina; cetonas tales como acetona; acetonitrilo; hidrocarburos aromáticos tal como xileno, y similares.

Los complejos sólidos de la presente invención son generalmente de una consistencia pulverulenta, pero pueden variar desde sólidos vidriosos hasta sólidos cerosos y, hasta este grado, la expresión "sólidos", según se utiliza aquí, significa incluir los estados vidrioso, ceroso o cristalino de los complejos.

Como se mencionó antes brevemente, los complejos de la presente invención son extremadamente estables y pueden almacenarse, como tales, aun a temperaturas elevadas, durante períodos prolongados de tiempo.

Pueden disolverse en un disolvente apropiado, el agua ha sido hallado que es particularmente útil, y estas soluciones pueden utilizarse luego para el control de insectos y ácaros como se describe en la patente estadounidense anteriormente citada Nº 3.681.505. Más particularmente, los complejos de DIBAM son particularmente efectivos contra áfidos, ácaros y garrapatas.

Los complejos también pueden aplicarse al follaje de plantas como polvos, además de su uso como pulverizaciones líquidas, para protegerlas contra insectos y ácaros que pueden alimentarse de las mismas y pueden también incorporarse en o aplicarse a la tierra para proteger plantas en germinación y desarrollo contra plagas de la tierra que atacan los sistemas de raíz y tallos de dichas plantas. Los complejos de

DIBAM también pueden aplicarse a los sitios de desarrollo de las plagas para controlar tanto las etapas de larvas y de adultos de poblaciones de plagas en desarrollo. Los complejos, como antes, pueden aplicarse en formulaciones convencionales tales como polvos, concentrados de polvos, materiales granulares, polvos humectables y similares. Pueden emplearse como emulsiones a las cuales se ha agregado un apropiado agente tensioactivo, agentes humectantes o emulsionantes o pueden aplicarse sobre portadores sólidos inertes, tales como talco y arcillas, por ejemplo arcilla de caolín, tierra de batán, arcilla de atapulguita, etc., o tiza, tierra de diatomeas, harina de madera, sílice, carbón vegetal, carbón activado u otros polvos inertes.

Se prefiere generalmente que los nuevos complejos de la presente invención se utilicen como polvos humectables. Como tales, pueden utilizarse generalmente de 25% a 95% aproximadamente del complejo, de 2% a 10% aproximadamente de cualquier agente dispersante conocido, de 2% a 10% aproximadamente de cualquier agente humectante conocido, siendo el resto un portador sólido inerte tal como aquellos mencionados anteriormente, siendo todos los porcentajes en peso, en base al peso total de la formulación. Ya sea el agente humectante o el agente dispersante, puede ser omitido de la formulación, pero no ambos. En tal caso, puede utilizarse el doble de la cantidad especificada del material incluido.

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención.

EJEMPLO 1

A 0,1 mol es de 4-ciano-2,2-dimetilbutiraldoxima-N-metilcarbamato (DIBAM), disuelto en 30 ml de cloroformo y 100 ml de éter seco, en un recipiente de reacción adecuado bajo

5. nitrógeno, se agrega, con agitación, 0,1 mol es de cloruro de cinc anhidro, disuelto en 100 ml de éter seco. Se forma un aceite incoloro que, con agitación durante 1 hr se cristaliza para proporcionar un polvo blanco fino. La mezcla resultante se filtra bajo nitrógeno, se lava dos veces con 100 ml de porciones de éter seco, y se seca bajo vacío. Se obtiene un complejo 1:1 de DIBAM-ZnCl₂ en un rendimiento de 97-99%. El punto de fusión del complejo es 122-124°C.

10. Una parte del complejo se descompone mediante la adición de agua al mismo. Se recupera DIBAM activo sin cambio y con un rendimiento cuantitativo. El resto del complejo se almacena en un recipiente herméticamente cerrado a 50°C durante 15 días, tras lo cual se recupera DIBAM activo mediante la adición del complejo a agua en un rendimiento de 94-95%. DIBAM en sí almacenado bajo las mismas condiciones es recuperado con un rendimiento de solamente 15%.

EJEMPLO 2

20. Utilizando un recipiente de reacción como en el ejemplo 1, una cantidad equimolar de cloruro de cinc disuelto en acetona seca, se agrega a DIBAM disuelto en acetona seca. Se forma un complejo cuando la mayor parte de la acetona es eliminada, ya sea por destilación o por evaporación bajo presión reducida, como en el ejemplo 1. El complejo se aísla como en el ejemplo 1, y tiene las mismas propiedades.

EJEMPLO 3

25. Se sigue nuevamente el procedimiento del ejemplo 2 excepto que la acetona utilizada para disolver el DIBAM es reemplazada por xileno. Se obtienen resultados idénticos.

EJEMPLOS 4 - 7

30. Utilizando los métodos descritos en los ejemplos 1 y

2, se preparan diversos complejos de DIBAM con un rendimiento esencialmente cuantitativo, y se determinan sus propiedades físicas y estabildades. Los resultados se indican en la tabla I siguiente.

5

T A B L A I

10

Ejemplo	Agente Formador de Complejo	Método del Ejemplo Nº	Propiedades Físicas	% de Recuperación Activa de DIBAM después de días a 50°C.		
				0	15	30
4	ZnBr ₂	1	Polvo Blanco (pf 144-146°C)	87	85	78
5	ZnI ₂	2	Polvo blanco (pf 138-141°C)	100	82	70
6	CoCl ₂	1	Vidrio azul	100	72	—
7	CuCl ₂	1 [†]	Polvo Verde (pf 118-120°C)	84	91	—

15

[†] Acetonitrilo utilizado como disolvente.

20

EJEMPLOS 8 - 11

Siguiendo el procedimiento del ejemplo 1, se forman complejos de DIBAM, con otros haluros metálicos. En cada caso, se recuperan en forma sólida rendimientos cuantitativos del complejo. Los complejos son extremadamente estables. Los resul

tados se indican en la Tabla II siguiente.

T A B L A II

Ejemplo	Agente formador de Complejos
8	CoI_2
9	$CuBr_2$
10	CuI_2
11	$CoBr_2$

EJEMPLO 12

El complejo de cinc del ejemplo 2 se almacena a 37°C en un recipiente herméticamente cerrado durante 60 días. La recuperación porcentual de DIBAM es del 99%. Cuando DIBAM es similarmente almacenado durante 30 días, la recuperación porcentual es de solamente 74%.

EJEMPLO 13

El complejo de cinc del ejemplo 3 es mezclado (50% en peso) con 4,0%, en peso, de un agente dispersante comercialmente asequible, 1,0%, en peso, de un agente humectante comercialmente asequible, y 45,0%, en peso, de arcilla de caolín. El almacenamiento de la formulación en polvo humectable resu

5 tante a 50°C durante el número siguiente de días, resulta en la recuperación de la cantidad especificada de DIBAM activo: 0 días - 100%; 15 días - 100%; 30 días - 94%. Las eficacias del DIBAM en sí y el polvo humectable de este ejemplo, siendo todas las cosas iguales, en su uso como plaguicidas, son idénticas.

EJEMPLO 14

10 Se siguió nuevamente el procedimiento del ejemplo le excepto que se utilizan 80,0% del complejo de cinc y 15,0% de tierra de diatomeas, como un reemplazo para caolín. Los ensayos de estabilidad demuestran, 0 días - 100%; 15 días - 97%; 30 días - 73 %. Como plaguicidas, DIBAM en sí y el polvo humectable de este ejemplo, bajo condiciones idénticas, funcionan en forma igual.

EJEMPLO 15

15 Nuevamente siguiendo el procedimiento del ejemplo le excepto que el caolín se reemplaza por 45% de arcilla de atapulguita, se obtuvieron los siguientes resultados: 0 días - 100%; 15 días - 91%; 30 días - 79%. Las eficiencias acaricidas para el polvo humectable de este ejemplo y DIBAM en sí, todas las variables manteniéndose igual, son idénticas.

EJEMPLO 16 (Comparativo)

Eficacia Contra Acaros y Afidos

25 La eficacia de 3-ciano-2,2-dimetilbutiraldoxima-N-metilcarbamato contra ácaros y áfidos se demuestra de acuerdo con los siguientes procedimientos ensayo.

1.- Afido de Haba - Aphis fabae Scopoli

30 Los compuestos se ensayan como soluciones en 65% acetona - 35% agua. Tiestos de fibra de 5 cm, cada uno conteniendo una planta de berro de 5 cms de alto infestada con aproxi-

madamentos 150 áfidos 2 días antes, se colocan en una mesa giratoria (4 rpm) y se rocían durante dos revoluciones con un atomizador De Vilbiss Nº 154 a 1,41 kg/cm² de presión de aire. La punta del rocío se mantiene aproximadamente 15 cms de las plantas y el rocío está dirigido de manera de proporcionar una aplicación completa sobre los áfidos y las plantas. Las plantas rociadas se disponen sobre sus costados sobre bandejas de esmalte blanco. Se hacen los descuentos de mortandad luego de mantener durante 1 día a 21,2°C y 50% de humedad relativa.

Los valores de CL-50 se obtienen de la manera común diagramando el porcentaje de mortandad como una función de la concentración del compuesto para una variedad de concentraciones. La expresión CL-50 significa la concentración del compuesto expresada en ppm requerida para exterminar el 50% de los áfidos.

2. Tetranychus urticae (Koch)

Plantas de haba lima Sieva con hojas primarias de 7,50 a 10 cms de largo son infestadas con aproximadamente 100 ácaros adultos por hoja 4 horas antes de uso en este ensayo. El ácaro y las plantas infestadas con huevos son sumergidas durante 3 segundos en las soluciones utilizadas y el ensayo precedente, y las plantas se colocan en una cubierta para secar. Se mantienen durante 2 días a 26,7°C, 60% de humedad relativa, y se hace el recuento de la mortandad de ácaros adultos sobre una hoja bajo un microscopio estereoscópico. La otra hoja se deja sobre la planta 5 días adicionales y luego se examina con un poder de 10X para estimar la exterminación de huevos y de ninfas recién empolladas, proporcionando una medida de acción ovicida y residual, respectivamente.

Dado que se sabe que los ácaros desarrollan una resistencia a insecticidas que contienen fósforo, el carbamato también es ensayado contra una especie de ácaro "resistentes a fosfatos" como se describe a continuación.

5

3. Acaros "Resistentes a Fosfato"

10

La colonia resistente a fosfato de ácaros Tetranychus urticae (Koch) utilizados son sometidos a tratamientos repetidos con una mezcla de 1:1:1 de dimetoato, malthion y paration periódicamente, durante un período de 9 años. Los ensayos de DL₅₀ demostraron que esta colonia era aproximadamente 50 veces más resistente a aquellas sustancias químicas de la colonia susceptible. El carbamato se ensaya contra estos ácaros resistentes a fosfato siguiendo el mismo procedimiento utilizado para los ácaros susceptibles.

15

Los valores de CL-50 de ácaro son determinados de la manera descrita anteriormente de valores de CL-50 de ácido.

20

4. Ensayos sistémicos de ácaro

25

El carbamato se formula como una emulsión que contiene 0,1 g de carbamato, 0,2 g de emulsionante Alrodina 315, 10 ml de acetona y 90 ml de agua. Esto se diluye 10 veces con agua para proporcionar una emulsión de 100 ppm para el ensayo. Una planta de haba lima Sieva con solamente hojas primarias no desplegadas se corta justo sobre el nivel de la tierra y se inserta en una botella de 56 g de emulsión de 100 ppm y se mantiene en su lugar con un pedacito de algodón envuelta alrededor del tallo. La botella luego se coloca en una caja ventilada con las hojas extendiéndose fuera de la caja, de manera de que cualquier vapor posible del carbamato será desahogado por el extremo de la caja en lugar de elevarse para

30

afectar las hojas de ensayo. Aproximadamente 50 ácaros son colocados en cada hoja. Luego de mantener 3 días a 26,7°C y 60% de humedad relativa, se hacen las estimaciones de mortandad.

5 El porcentaje de exterminación del carbamato de los áfidos, ácaros, ácaros resistentes a fosfato a 1000 ppm, 100 ppm es 100% en cada caso. Los valores de CL-50 (ppm) son 0,8, 3-5 y 2-4, respectivamente. La exterminación sistémica a 100 ppm es 100%.

EJEMPLOS 17 - 25

10 Cuando los procedimientos de ensayo del ejemplo 16 C se realizan utilizando los complejos de la presente invención, según se representa por los ejemplos 2,4,6,7,8,9, 10 y 11, en cada caso como un reemplazo para el 4-ciano-2,2-dimetilbutiraldoxima-N-metilcarbamato del ejemplo 16C, la exterminación porcentual de áfidos, ácaros susceptibles y ácaros resistentes al fosfato es idéntica a la del carbamato para cada uno de los nueve complejos ensayados, es decir 100%.

EJEMPLO 26 (Comparativo)

Eficacia contra Insectos

20 La eficacia del 4-ciano-2,2-dimetilbutiraldoxima-N-metilcarbamato contra insectos se demuestra de acuerdo con los siguientes procedimientos de ensayo.

1. *Oncopeltus fasciatus* Dallas

25 El carbamato se formula como un polvo al 1% mezclando 0,1 g del carbamato con 9,9 g de talco Pyrax ABB, humectando con 5 ml de acetona y moliendo con una maza nortero hasta secarse. Se rocían 25 mg de un polvo al 1% uniformemente sobre el fondo de vidrio de una jaula de 17,5 cm de diámetro, utilizando una cubeta plástica con fondo de rejilla de apro-

ximadamente 1,6 cm de diámetro como un agitador, proporcionan
do un depósito de aproximadamente 0,108 mg/cm² del polvo al
1%. Se suministra agua en una botella de 58 g con una mecha
de algodón, se agregan 20 insectos adultos y se coloca una
5 tapa de rejilla sobre la parte superior. Se hacen los recuen-
tos de mortandad luego de mantener durante 3 días a 26,7° y 60%
de humedad relativa.

2. Mosca Común - Musca domestica Linnaeus

10 Grupos de 25 moscas comunes hembras adultas se anes-
tesian levemente con CO₂, se colocan en jarros masónicos de
0,5 litro de boca ancha, y se cubren con una tapa de rejilla.
El carbamato se formula como una emulsión que contiene 0,1 g
de carbamato, 0,2 g de emulsionante Alrodyne 315, 10 ml de
acetona y 90 ml de agua. Dos mililitros de esta emulsión se
15 diluyen hasta 40 ml con una solución de azúcar al 10% en un
frasco de vidrio de 10 g, proporcionando una concentración de
50 ppm. La boca del frasco se cubre con una sola capa estopi-
lla de algodón, se invierte y se coloca sobre la tapa de ar-
cilla, de manera que las moscas puedan alimentarse con la so-
lución a través de la rejilla. Se hacen los recuentos de mor-
20 tandad luego de 2 días a 26,7°C.

El carbamato extermina 10% de los insectos y 100%
de las moscas comunes.

EJEMPLOS 27-35

25 Siguiendo el procedimiento del ejemplo 26C, los com-
puestos de la presente invención, específicamente aquellos de
los ejemplos 2 y 4-11 se ensayan contra los insectos *Uncopel-
tus fasciatus* Dallas y moscas comunes como se indicó en los
mismos. En cada caso, los complejos exterminan 100% de los in-
30 sectos y 100% de las moscas comunes.

5

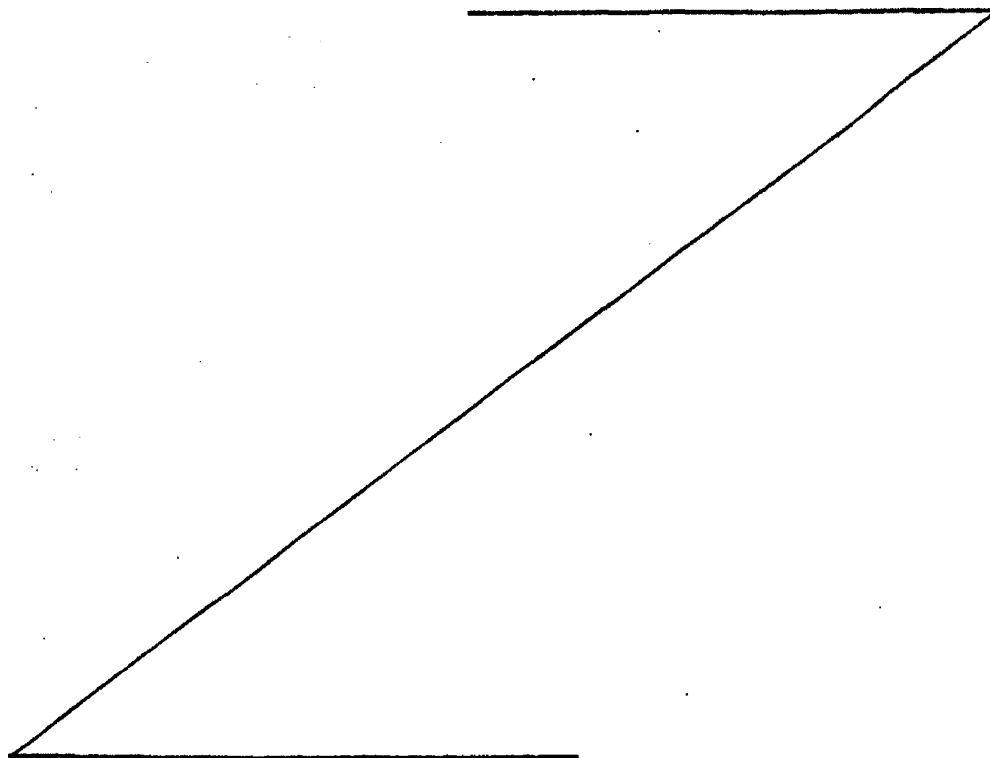
Las formulaciones de los nuevos compuestos de la presente invención que contienen 25-95 % del ingrediente activo, es decir complejo y 5-75 % de un coadyuvante hortícola, por ejemplo portadores sólidos o líquidos conocidos, auxiliares de formulación o similares pueden utilizarse para controlar plagas de acuerdo con la presente invención.

10

Las formulaciones pueden aplicarse al lugar o habitat (es decir follaje y tierra, etc.) donde las plagas pueden congregarse, como así también a las plagas en sí, por ejemplo insectos y acáridos.

15

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



REIVINDICACIONES

1^a.- Procedimiento para estabilizar 4-ciano-2,2-di
metilbutiraldoxima-N-metilcarbamato, caracterizado porque com
prende hacer reaccionar dicho carbamato con un haluro de me-
tal en donde dicho metal es cobre, cobalto o cinc, a una tem-
peratura comprendida entre 0 y 80°C aproximadamente, durante
un período de tiempo de 1 minuto hasta 24 horas aproximadamen
te y con una relación molar del carbamato al haluro metálico
de 1:1 aproximadamente.

2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque dicho metal es cinc.

3^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque dicho haluro de metal es cloruro de cinc,
bromuro de cinc, cloruro cúprico o cloruro de cobalto.

4^a.- Procedimiento para estabilizar 4-ciano-2,2-di
metilbutiraldoxima-N-metilcarbamato, tal y como queda sustan-
cialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 15 hojas, escritas a máqui-
na por una sola cara.

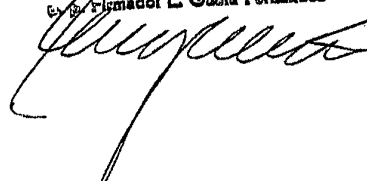
Madrid

16 NOV. 1976

AMERICAN CYANAMID COMPANY

GOMEZ ACEBO Y RUBEN

Por el Firmador L. Goeta Fernández



POOR
QUALITY