

Bogotá, D.C., 27 de julio de 2020

**Doctora**

**EDNA MARCELA RAMÍREZ OROZCO**

**Directora Nuevas Creaciones**

**SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO -SIC-**

**E.**

**S.**

**D.**

**REF.: SOLICITANTE: PI INDUSTRIES LTD**  
**TÍTULO: “PROCESO PARA LA PREPARACIÓN DE ALQUILEN BIS-DITIOFOSFATOS EN AUSENCIA DE SOLVENTES”**  
**EXPEDIENTE: NC2018/0003434**

**RESPUESTA AL EXAMEN DE FONDO OFICIO No. 200546**

**HELENA CAMARGO WILLIAMSON**, mayor de edad y vecina de Bogotá D.C., identificada como aparece al pie de mi firma, en mi condición de apoderada de la sociedad **PI INDUSTRIES LTD**, respetuosamente me dirijo a usted con el fin de dar respuesta al examen de fondo dentro del término legal que la ley otorga para ello.

**1. DE LA SOLICITUD DE PATENTE**

De acuerdo a las objeciones del Examinador en cuanto al título de la invención, la solicitante solicita que se considere el siguiente título para la invención:

**“PROCESO PARA LA PREPARACIÓN DE ALQUILEN BIS-DITIOFOSFATOS EN AUSENCIA DE SOLVENTES”**

**REIVINDICACIONES (ART. 30 D486, ART. 22 PCT)**

- De acuerdo a las objeciones planteadas por parte del Examinador en cuanto a la reivindicación 1, la solicitante informa que esta ha sido modificada para ubicar la fórmula que representa la reacción delante de las etapas reclamadas.

Además, se ha reemplazado el radical  $R^1$  de la expresión “-COOR<sup>1</sup>” por “-COO-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>”. Esta modificación se fundamenta en, por ejemplo, la página 8, línea 4 de la solicitud tal como fue presentada, en donde se indica que  $R^1$  y  $R^2$  son alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> opcionalmente sustituido.

También se ha modificado la reivindicación 1, siguiendo las indicaciones del Examinador, para incorporar la materia contenida en la anterior reivindicación 7. En consecuencia, la anterior reivindicación 7 ha sido eliminada. Se indica respetuosamente que la anterior reivindicación 7 reclamaba la siguiente materia:

*“El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende las etapas previas de [cargar el compuesto de Fórmula IIa o IIb y el agente de inserción de alquileo de Fórmula III a una temperatura comprendida entre 10 a 50 °C en un recipiente y el cierre del recipiente, pasando un gas inerte para obtener una presión en el intervalo de 0.5 a 3.0 kg/cm<sup>2</sup>] y [calentando la mezcla en el contenedor].”*

en donde el primer fragmento subrayado corresponde a la etapa de carga de los compuestos y sus condiciones, es decir, corresponde a características adicionales de la etapa b) de la reivindicación 1, mientras que el segundo fragmento subrayado (“calentando la mezcla en el contenedor”) corresponde a la etapa c) reivindicada en la anterior reivindicación 1, en donde

ahora se especifica que dicho calentamiento de la mezcla de reacción tiene lugar en el recipiente.

Por último, se han convertido los valores de presión, que estaban expresados en unidades de presión en kg/cm<sup>2</sup>, a valores en kPa, de acuerdo con el Sistema Internacional.

- De acuerdo a la objeción por parte del Examinador en cuanto al uso de la expresión “al menos” en las anteriores reivindicaciones 2 y 8, y únicamente con el fin de avanzar en la tramitación, se han modificado ambas para sustituir las expresiones “presencia de al menos un catalizador...” y “contiene al menos una base...” por “presencia de un catalizador...” y “contiene una base...”, respectivamente.
- Se ha modificado la reivindicación 3 para adaptar los valores de presión en kg/cm<sup>2</sup> a unidades del Sistema Internacional.

Además, se han realizado modificaciones formales menores que no alteran el alcance de la reivindicación, sino que únicamente han sido introducidas para reforzar la claridad de la misma. Así, se han reemplazado las referencias a-d, que preceden cada característica técnica, por guiones, para evitar riesgo de confusión con las referencias utilizadas en la reivindicación 1 para reclamar las distintas etapas a)-d) del proceso.

También ahora se indica de forma específica que la temperatura de 70 a 95°C y la presión de 90-981 kPa corresponden a la etapa de reacción c) del proceso descrito en la reivindicación 1. Esta realización preferida de la etapa c) de reacción se describe, por ejemplo, en la pág. 6, líneas 21-25 de la solicitud tal como fue presentada.

- La reivindicación 4 también ha sido modificada para reemplazar el radical R<sup>1</sup> de la expresión “-COOR<sup>1</sup>” por “-COO-alkilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>”. Esta modificación se fundamenta en, por ejemplo, la página 8,

línea 4 de la solicitud tal como fue presentada, en donde se indica que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> opcionalmente sustituido.

- La nueva reivindicación 8 corresponde a la materia contenida en la anterior reivindicación 9. Con el fin de subsanar la objeción planteada por el Examinador, esta reivindicación ha sido modificada para definir el compuesto de Fórmula I por sus características estructurales en vez de por su proceso de fabricación.
- La anterior reivindicación 10 ha sido eliminada.

#### **DESCRIPCIÓN (ART. 28 DECISIÓN 486 LITERAL (E))**

- Se han convertido los valores de presión expresados en kg/cm<sup>2</sup> (páginas 5, 6, 7, 15, 16 y 17 de la descripción tal como fue presentada) a valores en unidades del Sistema Internacional, expresándolos ahora en kPa.
- De acuerdo a la objeción planteada por parte del Examinador respecto a la claridad de la expresión “-COOR<sup>1</sup>” presente en las reivindicaciones 1 y 4, también se ha modificado en las páginas 8 y 9 de la descripción el radical R<sup>1</sup> de la expresión “-COOR<sup>1</sup>” por “-COO-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>”. Esta modificación se fundamenta en, por ejemplo, la página 8, línea 4 de la solicitud tal como fue presentada, en donde se indica que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> opcionalmente sustituido.

## **2. DETERMINACIÓN DEL ESTADO DE LA TECNICA**

En la determinación del estado de la técnica, se ha identificado el siguiente documento, cuya numeración asignada **D1** se utilizará en las próximas secciones del presente escrito:

| <i>Item</i> | <i>Documento</i> | <i>Título</i> | <i>Fecha de Publicación</i> |
|-------------|------------------|---------------|-----------------------------|
|-------------|------------------|---------------|-----------------------------|

|    |           |                                                                                                                              |                         |
|----|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|
| D1 | US3014058 | <i>"Use of gene expression profiling in the diagnosis and treatment of lupus nephritis and systemic lupus erythematosus"</i> | 19 de diciembre de 1961 |
|----|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|

Después de un análisis de cada una de las características de la presente invención y las propuestas en los documentos D1, el Examinador concluye que dicho documento afectan la novedad de las reivindicaciones.

## 2. EXAMEN DE PATENTABILIDAD (ART 14 D486)

### Novedad (Art. 16 D486)

El Examinador indica que las anteriores reivindicaciones 9 y 10 no presentan novedad.

En primer lugar, se indica que la reivindicación 10 ha sido eliminada en el pliego reivindicatorio modificado que acompaña este escrito. Por ello, se entiende que la objeción formulada respecto a esta reivindicación queda subsanada.

Por otro lado, respecto a la anterior reivindicación 9, esta ha sido objetada por falta de novedad porque sus características estructurales habían sido divulgadas previamente en el documento **D1** arriba mencionado, que menciona el compuesto insecticida bis(S-[dietoxifosfinotioil]mercapto)-metano en el Ejemplo 1.

La solicitante discrepa respetuosamente con esta opinión por el motivo que se expone a continuación:

Si bien el Ejemplo 1 del documento **D1** divulga el compuesto bis(S-[dietoxifosfinotioil]mercapto)-metano, este no anticipa un compuesto de Formula I tal como se define en la reivindicación 8 que aquí se presenta (que corresponde a la anterior reivindicación 9), en donde dicho compuesto de Formula I comprende una mezcla del compuesto de Fórmula (IV) y el compuesto de Fórmula (V) en

las cantidades indicadas, es decir, 0,05-5 % y 0,05-1,0 %, respectivamente, siendo la cantidad total de ambas igual o inferior al 1,5 %.

Nivel inventivo (Art. 18 D486)

En el Ejemplo 1 del documento **D1** se describe el compuesto bis(S-[dietoxifosfinotioil]mercapto)-metano, así como un proceso de preparación del mismo. También se describe otra síntesis de este compuesto en el Ejemplo 6, en donde al final de dicho Ejemplo (Véase columna 3 de **D1**, líneas 67-69) se indica lo siguiente:

*“The miticidal activity of this batch was compared with a standard made in the laboratory, and was found to be somewhat superior” (texto original)*

*“la actividad acaricida de este lote se comparó con un estándar preparado en el laboratorio, y se encontró que era algo superior” (traducción al español)*

Esta afirmación sugiere que la diferencia entre los procesos de preparación divulgados conduce a diferentes resultados; sin embargo, no divulga ni sugiere cómo mejorar el proceso para obtener el compuesto con propiedades diferenciadas. Los inventores de la invención descrita en la presente solicitud de patente NC2018/0003434 han desarrollado un proceso de síntesis cuya novedad ya ha sido reconocida por el Examinador. Además, dicho proceso conduce a la obtención del compuesto de Fórmula (I) junto con esencialmente una mezcla del compuesto de Fórmula (IV) y el compuesto de Fórmula (V), en donde ambos compuestos de Fórmula (IV) y (V) están presentes en una cantidad total que es igual o inferior al 1,5 %, lo que otorga un carácter inventivo a la presente invención.

En razón de lo expuesto, el solicitante considera subsanadas las objeciones del examinador con el pliego reivindicatorio modificado aportado como respuesta al Requerimiento correspondiente al Examen de Patentabilidad, y entiende que, en vista a las modificaciones y los comentarios anteriormente descritos, la presente solicitud cumple con los requisitos de patentabilidad.

En consecuencia, el pliego de reivindicaciones es inventivo y con base en las modificaciones realizadas y analizados los documentos mencionados por el Examinador como relevantes, se ha demostrado que existen diferencias fundamentales y que no existe ningún documento en el estado de la técnica que determine las características de la Presente Invención, así como tampoco es evidente para un experto en la materia deducir las mismas a partir de una combinación de estos documentos, por lo que es posible afirmar que esta cumple las condiciones de novedad y de actividad inventiva según los Artículo 16 y 18 de la Decisión 486 y se concluye por tanto que es patentable.

3. Después de haber dado respuesta a las objeciones del Examinador, solicito de manera respetuosa se otorgue el privilegio de patente de invención dado que esta cumple con los requisitos de patentabilidad establecidos en la Decisión 486.

De la Señora Directora,



**Posse Herrera Ruiz**

**HELENA CAMARGO WILLIAMSON**

**C.C 35.455.268 de Bogotá**

**T.P. 76.985**

Anexo: Formulario de modificación de solicitud en trámite

Descripción modificada en copia de trabajo

Descripción modificada en limpio

Capítulo reivindicatorio en copia de trabajo

Capítulo reivindicatorio en limpio

**DELEGATURA PROPIEDAD INDUSTRIAL**  
**MODIFICACIONES Y/O CORRECCIONES A SOLICITUDES EN TRÁMITE**

**1. TIPO DE SOLICITUD**

☒ **MODIFICACIÓN**

☐ **CORRECCIÓN**

**1.1 IDENTIFICACIÓN DEL TRÁMITE**

- ☒ Patente de invención/PCT  
☐ Patente Modelo de Utilidad/PCT  
☐ Diseño Industrial  
☐ Esquema de Trazado Circuitos Integrados

**2. DATOS DEL SOLICITANTE**

☐ Persona Natural

☒ Persona Jurídica

**PI INDUSTRIES LTD**

NOMBRE O DENOMINACIÓN/NOMBRE O RAZÓN SOCIAL COMPLETA

DIRECCIÓN

No. TELÉFONO

CIUDAD

Rajasthan, India

CORREO ELECTRÓNICO

DEPARTAMENTO/ESTADO

NACIONALIDAD O

PAÍS DE RESIDENCIA

LUGAR DE CONSTITUCIÓN

**3. DATOS DEL APODERADO**

APELLIDOS

NOMBRES

IDENTIFICACIÓN

CAMARGO WILLIAMSON

HELENA

C.C. 35.455.268 de Bogotá

T.P. 76985

DIRECCIÓN

Carrera 7 No. 71-52 Torre A, Piso 5

No. TELÉFONO

3257300

CIUDAD

Bogotá D.C.

CORREO  
ELECTRÓNICO

notipi@phrlegal.com

PAÍS

Colombia

No. RADICACIÓN DE  
PROTOCOLO DE  
PODER GENERAL

4. MODIFICACIÓN Y/O CORRECCIÓN SOLICITADA

( Código actuación SIC - 608 )

EXPEDIENTE No. **NC2018/0003434**

- ☒ Capítulo Descriptivo
- ☒ Capítulo Reivindicatorio
- ☐ Resumen
- ☐ Modificación Título

5. MODIFICACIÓN Y/O CORRECCIÓN SOLICITADA

( Código actuación SIC - 587 )

- ☐ Cesión/Cambio Solicitante      ☐ Cambio de Nombre      ☐ Cambio de Domicilio
- ☐ Cambio de Dirección      ☐ Nombre Inventor      ☐ Momento Publicación
- ☐ Otra:      Especifique: \_\_\_\_\_

6. ANEXOS:

- ☐ Comprobante de pago de la tasa para la presentación de la modificación.
- ☐ Poder, si fuere el caso.
- ☐ Documento que legalmente pruebe la cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☒ Documento que contiene las modificaciones y/o correcciones

7. FIRMA DEL SOLICITANTE, DEL APODERADO O DEL REPRESENTANTE LEGAL

*Junto a cada firma, indicar el nombre del firmante y su calidad (si tal calidad no es obvia al leer el petitorio)*



**HELENA CAMARGO WILLIAMSON**  
**APODERADO**  
**C.C. 35.455.268 T.P. 76985**

**PROCESO PARA LA PREPARACIÓN DE ALQUILEN BIS-DITIOFOSFATOS**  
**EN AUSENCIA DE SOLVENTES**

**CAMPO DE LA DIVULGACIÓN**

5        La presente divulgación se refiere a un proceso para preparar alquilen bis-ditiofosfatos. La presente divulgación se refiere particularmente a un proceso para preparar tetra-alquil alquilen-bis-ditiofosfatos.

**TÉCNICA ANTERIOR Y PROBLEMA A RESOLVER:**

10        En la bibliografía se han reportado diversos procesos para preparar alquilen bis-ditiofosfatos, particularmente tetra-alquil alquilen bis-ditiofosfatos.

15        Por ejemplo, el documento RO63381 describe el uso de agua como disolvente para la preparación de tetraetil metilen-bis-ditiofosfato haciendo reaccionar la sal de sodio del ácido O,O'-dietil ditiofosfórico y dicloruro de metileno. Las enseñanzas del documento RO63381 están dirigidas a la facilitación de la reacción de la sal sódica del ácido O,O'-dietil ditiofosfórico y dicloruro de metileno en medio acuoso. La reacción de la sal sódica del ácido O,O'-dietil ditiofosfórico y el dicloruro de metileno en agua se basa en el principio de solubilidad mejorada del dicloruro de metileno en agua a mayor presión y temperatura. El documento JP42004454 describe el proceso para preparar tetraetil metilen-bis-ditiofosfato haciendo reaccionar O,O'-dietil-ditiofosfato con dicloruro de metileno en presencia de compuesto de bromo o yodo como catalizador y agua como disolvente.

25        El problema con los procesos descritos en los documentos RO63381 y JP42004454 es que, dado que implica el uso de agua, no puede utilizarse la capacidad total de la unidad de fabricación de manera eficiente y el proceso

también genera efluente. Además, en el proceso de JP42004454, se usa un catalizador para impulsar la reacción, lo que aumenta el coste de la materia prima.

Otro documento de patente rumano RO61710 también describe la  
5 preparación de tetraetil metilen-bis-ditiofosfato haciendo reaccionar la sal de sodio del ácido O,O'-dietil ditiofosfórico y sulfato de metileno cíclico. El documento JP41006735 describe la preparación de tetraetil metilen-bis-ditiofosfato a partir de O,O'-dietil-ditiofosfato y sulfato de metileno. Sin embargo, el reactivo sulfato de metileno cíclico o sulfato de metileno usado en  
10 los procesos no es fácilmente accesible y el procesamiento del efluente que contiene sulfato aumenta el coste de operación.

El documento JP09169785 describe un proceso para preparar bis (dialquil ditiofosfato) alcanos haciendo reaccionar pentasulfuro de fósforo, amonio y dihaloalcano en alcohol inferior como disolvente.

15 El documento US3014058 describe un proceso para preparar tetra-alquil alquilen bis-ditiofosfato haciendo reaccionar sal metálica de O,O'-dietil fosforoditioato y dibromometano o bromoclorometano en presencia de un disolvente inerte tal como alcohol.

El documento FR<sup>1</sup>231107 describe la preparación de tetra-alquil alquilen  
20 bis-ditiofosfato haciendo reaccionar O,O'-dietilfosforoditioato de amonio y dibromometano en presencia de agua como disolvente.

El documento GB845647 describe la preparación de tetra-alquil alquilen bis-ditiofosfato haciendo reaccionar O,O'-dietil fosforoditioato de potasio y dibromometano en presencia de acetona como disolvente.

25 El documento US2928862 describe la preparación de 1,4-bis (di-2-

butoxifosfinotioiltio)-2-buteno haciendo reaccionar O,O-di-sec-butil fosforoditioato y 1,4-dicloro-2-buteno en etanol como disolvente.

Los procesos descritos en la bibliografía de patentes anterior emplean al menos un disolvente para facilitar la reacción. El uso del disolvente reduce el  
5 rendimiento por unidad de tiempo y requiere el procesamiento del disolvente para su reutilización, cuya cantidad y calidad disminuye luego de cada reutilización.

Por lo tanto, existe la necesidad de un procedimiento para preparar alquilen bis-ditiofosfatos, particularmente tetraalquil alquilen bis-ditiofosfatos  
10 usando materias primas disponibles fácilmente y sin usar un disolvente.

#### **OBJETOS/OBJETIVOS DE LA DIVULGACIÓN:**

A continuación se describen algunos de los objetos de la presente divulgación, que al menos en una realización están adaptados para proporcionarlos:

15 Es un objeto de la presente divulgación proporcionar un proceso para preparar alquilen-bis-ditiofosfatos.

Otro objeto de la presente divulgación es proporcionar un proceso para preparar tetra-alquil alquilen bis-ditiofosfatos.

Todavía otro objeto de la presente divulgación es proporcionar un proceso  
20 para preparar tetraetil metilen-bis-ditiofosfato.

Otro objeto más de la presente divulgación es proporcionar un proceso para preparar alquilen-bis-ditiofosfatos que se lleva a cabo sin usar un disolvente.

Un objeto adicional de la presente divulgación es proporcionar un proceso  
25 para preparar alquilen-bis-ditiofosfatos que sea eficiente y simple.

Otros objetos y ventajas de la invención descritos en la presente divulgación serán más evidentes a partir de la siguiente descripción que no pretende limitar el alcance de la invención desvelada en la presente divulgación.

## 5 RESUMEN DE LA DIVULGACIÓN:

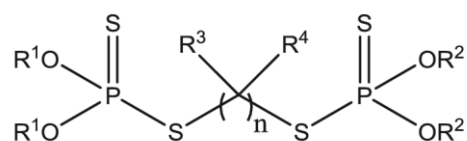
La presente divulgación se refiere a un proceso para preparar alquilen bis-ditiofosfatos, particularmente tetra-alquil alquilen bis-ditiofosfatos haciendo reaccionar la sal correspondiente de O,O'-dialquil ditiofosfato y un agente de inserción alquilen.

- 10 Las técnicas anteriores ni divulgan ni sugieren/enseñan/motivan para llevar a cabo la reacción de la sal de O,O'-dialquil ditiofosfato y el agente de inserción de alquilen en condiciones de alta temperatura y presión en presencia de gas inerte sin usar un disolvente. Una de las ventajas del proceso de la presente divulgación es que, dado que no se usa disolvente, se mejora la
- 15 producción del producto por unidad de tiempo y no se genera efluente, mejorando de este modo la economía de la operación. Esto también hace que el proceso sea respetuoso con el medio ambiente.

Además, el material de partida utilizado para preparar alquilen-bis-ditiofosfatos está fácilmente disponible.

## 20 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA DIVULGACIÓN

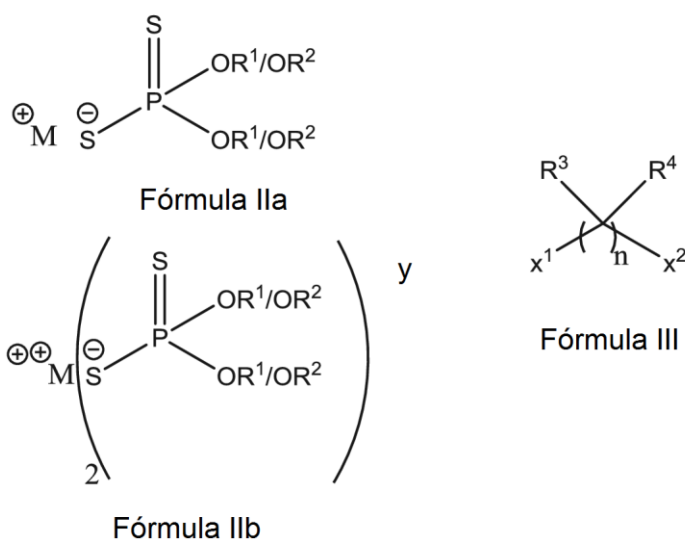
La presente divulgación se refiere a un proceso para preparar alquilen bis-ditiofosfatos, particularmente tetra-alquil alquilen bis-ditiofosfatos de Fórmula I.



## Fórmula I

El compuesto de Fórmula I se prepara haciendo reaccionar un compuesto de Fórmula IIa o Fórmula IIb y un agente de inserción de alquileo de Fórmula III. Las etapas del proceso se describen a continuación.

- 5 El compuesto de Fórmula IIa o IIb y el agente de inserción de alquileo de Fórmula III se cargan en un recipiente a una temperatura que oscila de aproximadamente 10 °C a aproximadamente 50 °C. El recipiente se cierra/sella herméticamente y se pasa o se purga un gas inerte en el recipiente para obtener una presión inicial en el intervalo de aproximadamente ~~0,5 kg/cm<sup>2</sup>~~ 49
- 10 kPa a aproximadamente ~~3,0 kg/cm<sup>2</sup>~~ 295 kPa. La relación del compuesto de Fórmula IIa o IIb con el agente de inserción de alquileo de Fórmula III añadido en el recipiente oscila de aproximadamente 1:0,5 a aproximadamente 1:10. Normalmente, también se puede emplear una relación superior a 1:10 del compuesto de Fórmula IIa o IIb al agente de inserción de alquileo de Fórmula
- 15 III con menos ventajas del proceso de reacción.



La mezcla en el recipiente se calienta a una temperatura que oscila de

aproximadamente 10 °C a aproximadamente 120 °C, particularmente de 50 °C a aproximadamente 120 °C, para obtener una presión que oscila de aproximadamente ~~2,5 kg/cm<sup>2</sup>~~ 245 kPa a aproximadamente ~~15 kg/cm<sup>2</sup>~~ 1471 kPa.

Se puede formar una cantidad pequeña de un compuesto de Fórmula I en cualquier condición de temperatura y presión positiva. Para que la reacción sea comercial y técnicamente viable, la reacción del compuesto de Fórmula IIa o Fórmula IIb y el agente de inserción de alquileo de Fórmula III se lleva a cabo a una temperatura que oscila de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 120 °C y a una presión que oscila desde aproximadamente ~~2,5 kg/cm<sup>2</sup>~~ 245 kPa a aproximadamente ~~15 kg/cm<sup>2</sup>~~ 1471 kPa.

Las condiciones de presión mantenidas durante la reacción dependen de las condiciones de temperatura empleadas y del gas inerte utilizado para mantener una atmósfera inerte.

En una de las realizaciones no limitantes e ilustrativas de la presente divulgación, la presión es de aproximadamente ~~245 kPa~~ ~~2,5 kg/cm<sup>2</sup>~~ cuando la temperatura es de aproximadamente 50 °C. En otra realización no limitante e ilustrativa de la presente divulgación, la presión es de aproximadamente 1471 kPa ~~15 kg/cm<sup>2</sup>~~ cuando la temperatura es de aproximadamente 120 °C. Sin embargo, cuando la temperatura oscila de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 120 °C, es probable que la presión pueda oscilar entre aproximadamente ~~245 kPa~~ ~~2,5 kg/cm<sup>2</sup>~~ y aproximadamente ~~1471 kPa~~ ~~15 kg/cm<sup>2</sup>~~.

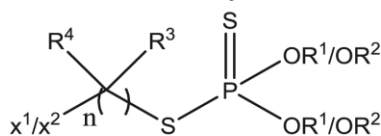
En una de las realizaciones preferidas de la presente divulgación, la reacción del compuesto de Fórmula IIa o Fórmula IIb y el agente de inserción de alquileo de Fórmula III se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 70 °C a aproximadamente 95 °C y la presión oscila de

aproximadamente ~~5 kg/cm<sup>2</sup>~~ 490 kPa a aproximadamente ~~10 kg/cm<sup>2</sup>~~ 981 kPa.

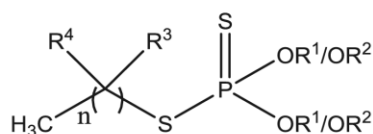
La atmósfera inerte se logra utilizando un gas inerte como nitrógeno y argón.

La reacción del compuesto de Fórmula IIa o Fórmula IIb y el agente de  
5 inserción de alquileo de Fórmula III se lleva a cabo durante un período de tiempo que oscila de aproximadamente 6 a aproximadamente 15 horas.

En la última etapa, después de la finalización de la reacción, el recipiente y el producto se enfrían y se lavan con agua que comprende al menos una base. Los ejemplos de la base incluyen, pero no se limitan a, carbonato de  
10 sodio, bicarbonato de sodio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de amonio, carbonato de potasio y bicarbonato de potasio. Se separa y se destila una capa orgánica que comprende el compuesto de Fórmula I para obtener el compuesto de Fórmula I. El compuesto de Fórmula I obtenido por el proceso de la presente divulgación además comprende impurezas de Fórmula  
15 IV y Fórmula V. La cantidad de impureza de Fórmula IV oscila del 0,05 % al 0,5 % y la de Fórmula V es de aproximadamente el 0,05 al 1,0 %. Las estructuras de Fórmula IV y Fórmula V son las siguientes:



Fórmula IV



Fórmula V

Para completar la reacción del compuesto de Fórmula IIa o Fórmula IIb y  
20 el agente de inserción de alquileo de Fórmula III en un tiempo reducido, se puede añadir al menos un catalizador en la reacción. El catalizador se puede añadir en cualquier etapa, pero manteniendo necesariamente el gas inerte en el recipiente. El catalizador puede ser un catalizador de transferencia de fase.

Los ejemplos de catalizadores útiles para los fines de la presente divulgación incluyen, sin limitación, ácido para-tolueno sulfónico, bromuro de butil amonio terciario, dimetilformamida, bromuro de sodio, yodo, yoduro de sodio y combinaciones de los mismos.

5         $R^1$  y  $R^2$  en la Fórmula I son alquilo  $C_1-C_5$  opcionalmente sustituido. Los alquilo  $C_1-C_5$  incluyen metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, butilo secundario, isobutilo, butilo terciario, pentilo, pentilo terciario, neopentilo, isopentilo, pentilo secundario y 3-pentilo.

10       En una de las realizaciones de la presente divulgación,  $R^1$  y  $R^2$  en la Fórmula I son alquilo  $C_1-C_4$ . Los alquilo  $C_1-C_4$  incluyen metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, butilo secundario, isobutilo y butilo terciario.

En otra realización de la presente divulgación,  $R^1$  y  $R^2$  en la Fórmula I son alquilo  $C_1-C_3$ . Los alquilo  $C_1-C_3$  incluyen metilo, etilo, propilo e isopropilo.

15       En otra realización más de la presente divulgación,  $R^1$  y  $R^2$  en la Fórmula I son alquilo  $C_1-C_2$ . Los alquilo  $C_1-C_2$  incluyen metilo y etilo.

En otra realización más de la presente divulgación,  $R^1$  y  $R^2$  en la Fórmula I son etilo.

$R^1$  y  $R^2$  en la Fórmula I pueden ser iguales o diferentes. Por ejemplo,  $R^1$  puede ser metilo y  $R^2$  puede ser etilo.

20        $R^1$  y  $R^2$  pueden estar adicionalmente sustituidos con un grupo que incluye pero no se limita a halógeno tal como Cl, Br, I, OH, CN,  $NO_2$ , CHO, COOH y COO-alquilo  $C_1-C_5$  opcionalmente sustituido ~~$R^1$~~ .

25        $R^3$  y  $R^4$  en la Fórmula I son independientemente hidrógeno o alquilo  $C_1-C_5$  opcionalmente sustituido. Los alquilo  $C_1-C_5$  incluyen metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, butilo secundario, isobutilo, butilo terciario, pentilo, pentilo

terciario, neopentilo, isopentilo, pentilo secundario y 3-pentilo.

En una de las realizaciones de la presente divulgación,  $R^3$  y  $R^4$  son alquilo  $C_1-C_4$ . Los alquilo  $C_1-C_4$  incluyen metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, butilo secundario, isobutilo y butilo terciario.

5        En otra realización de la presente divulgación,  $R^3$  y  $R^4$  son alquilo  $C_1-C_3$ . Los alquilo  $C_1-C_3$  incluyen metilo, etilo, propilo e isopropilo.

En otra realización más de la presente divulgación,  $R^3$  y  $R^4$  son alquilo  $C_1-C_2$ . Los alquilo  $C_1-C_2$  incluyen metilo y etilo.

10       En otra realización más de la presente divulgación,  $R^3$  y  $R^4$  son hidrógeno.  $R^3$  y  $R^4$  en la Fórmula I pueden ser iguales o diferentes.

En otra realización de la presente divulgación,  $R^3$  en la Fórmula I es hidrógeno y  $R^4$  en la Fórmula I se selecciona del grupo que consiste en metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, butilo secundario, isobutilo, butilo terciario, pentilo, pentilo terciario, neopentilo, isopentilo, pentilo secundario y 3-pentilo.

15       En otra realización de la presente divulgación,  $R^3$  en la Fórmula I es hidrógeno y  $R^4$  en la Fórmula I se selecciona del grupo que consiste en metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, butilo secundario, isobutilo y butilo terciario.

20       En otra realización de la presente divulgación, el sustituyente  $R^3$  en la Fórmula I es hidrógeno y el sustituyente  $R^4$  en la Fórmula I se selecciona del grupo que consiste en metilo, etilo, propilo e isopropilo.

En otra realización más,  $R^3$  puede ser hidrógeno y  $R^4$  puede ser metilo.

$R^3$  y  $R^4$  pueden estar sustituidos adicionalmente con un grupo que incluye, sin limitación, halógeno tal como Cl, Br, I, OH, CN,  $NO_2$ , CHO, COOH y COO-alquilo  $C_1-C_5$  opcionalmente sustituido  $R^1$ .

25        $R^3$  y  $R^4$  junto con los átomos de carbono a los que están unidos pueden

formar un anillo carbocíclico o heterocíclico. En una realización ejemplar,  $R^3$  y  $R^4$  junto con los átomos a los que están unidos forman un anillo carbocíclico o heterocíclico de 3 a 8 miembros.

La denotación "n" en la Fórmula I es un número entero de 1 a 3. En una  
5 realización, la denotación "n" oscila de 1 a 2. Preferiblemente, la denotación "n" es 1. Cuando la denotación "n" en la Fórmula I es 2 o 3, entonces  $R^3$  y  $R^4$  pueden estar unidos al mismo átomo de carbono o a átomos de carbono diferentes.

El compuesto de Fórmula I se obtiene a partir del compuesto de Fórmula  
10 IIa o IIb y el compuesto de Fórmula III. Los sustituyentes  $R^1$  y  $R^2$  del compuesto de Fórmula IIa o IIb tienen el mismo significado que el descrito anteriormente. La denotación "M" en la Fórmula IIa o IIb es un catión inorgánico o un catión orgánico.

M en el compuesto de Fórmula IIa se selecciona del grupo que  
15 comprende  $NH_4$ , y los elementos en el grupo 1 de la tabla periódica moderna tal como Na, y K. M en el compuesto de Fórmula IIb se selecciona de los elementos en el grupo 2 a 16 de la tabla periódica moderna tal como Mg, Cu, Mn, Fe, Co, Pb, Sn, Pt, Pd, Au, Hg, Al y Si.

$R^3$  y  $R^4$  del compuesto de Fórmula III tienen el mismo significado que el  
20 descrito anteriormente. La denotación  $x^1$  y  $x^2$  se seleccionan independientemente del grupo que comprende halógeno, mesilato y triflato. El halógeno se selecciona entre cloro, bromo o yodo. Para los fines de esta invención descrita en la divulgación, cuando cualquiera de los dos o ambos de  $R^3$  y  $R^4$  es/son hidrógeno, entonces el halógeno no es bromo.

25 En una de las realizaciones de la presente divulgación, el compuesto de

Fórmula I preparado mediante el proceso de la presente divulgación tiene la siguiente definición de los sustituyentes:  $x^1$  y  $x^2$  son independientemente halógeno; n es 1 a 2;  $R^1$  y  $R^2$  son alquilo  $C_1$ - $C_4$  opcionalmente sustituido;  $R^3$  y  $R^4$  se seleccionan independientemente del grupo que comprende hidrógeno o alquilo  $C_1$ - $C_3$  opcionalmente sustituido; cuando n es mayor que 1,  $x^1$  y  $x^2$  pueden estar unidos al mismo átomo de carbono o a átomos de carbono diferentes, y  $R^3$  y  $R^4$  pueden estar unidos al mismo átomo de carbono o a átomos de carbono diferentes; y M es un catión inorgánico.

En una de las realizaciones de la presente divulgación, el compuesto de Fórmula I preparado mediante el proceso de la presente divulgación tiene la siguiente definición de los sustituyentes:  $x^1$  y  $x^2$  son independientemente cloro, yodo o flúor; n es 1;  $R^1$  y  $R^2$  son alquilo  $C_1$ - $C_2$ ;  $R^3$  y  $R^4$  son hidrógeno; y M es Na o K.

En una de las realizaciones preferidas, la sal de sodio, potasio o amonio de O,O'-dietil ditiofosfato se hace reaccionar con dicloruro de metileno o diyoduro de metileno o difluoruro de metileno para obtener tetraetil metilen-bis-ditiofosfato.

La presente divulgación también se refiere al compuesto de Fórmula I obtenido mediante el proceso de la presente divulgación.

La presente divulgación se refiere además al compuesto de Fórmula I obtenido por el proceso de la presente divulgación en una formulación que comprende al menos un excipiente aceptable.

La presente divulgación todavía se refiere adicionalmente al compuesto de Fórmula I obtenido mediante el proceso de la presente divulgación en una combinación con al menos otro producto agroquímico.

La presente divulgación se refiere además al compuesto de Fórmula I obtenido por el proceso de la presente divulgación en un kit que comprende un paquete que contiene al menos un excipiente aceptable y opcionalmente al menos un producto agroquímico.

- 5        La presente divulgación se refiere además al uso del compuesto de Fórmula I obtenido por el proceso de la presente divulgación como producto agroquímico.

El término "producto agroquímico" para los fines de la presente divulgación incluirá cualquier producto químico que se pueda utilizar para  
10    proteger o promover el crecimiento o tratar o utilizarse como adyuvante para proteger o promover el crecimiento o el tratamiento de una planta o material vegetal o su locus.

La presente divulgación se refiere además a un método para proteger plantas o materiales vegetales. El método comprende aplicar una cantidad  
15    eficaz del compuesto de Fórmula I preparado mediante el proceso de la presente divulgación a la planta o el material vegetal a proteger.

El término "planta" se entiende en este documento que se refiere a todas las plantas y poblaciones de plantas, tales como plantas silvestres deseadas y no deseadas o plantas de cultivo (que incluyen plantas de cultivo naturales).  
20    Las plantas de cultivo pueden ser plantas que pueden obtenerse mediante métodos convencionales de mejora u optimización o mediante métodos de ingeniería genética y biotecnológica o combinaciones de estos métodos, incluidas las plantas transgénicas e incluidos los cultivares de plantas que se pueden proteger y que se pueden proteger por los derechos de los  
25    cultivadores.

Para los fines de la presente divulgación, el término "planta" también incluye un organismo vivo del tipo ejemplificado por árboles, arbustos, hierbas, céspedes, helechos y musgos, que normalmente crece en un sitio, absorbe agua y requiere sustancias a través de sus raíces y que sintetiza nutrientes en sus hojas mediante fotosíntesis.

Los ejemplos de una "planta" para los fines de la presente divulgación incluyen, pero no se limitan a, cultivos agrícolas tales como cereales, maíz, arroz, soja y otras plantas leguminosas, frutas y árboles frutales, nueces y árboles de nueces, cítricos y árboles de cítricos, cualquier planta hortícola, cucurbitáceas, plantas oleaginosas, tabaco, café, té, cacao, remolacha azucarera, caña de azúcar, algodón, patata, tomate, cebollas, pimientos y verduras, plantas ornamentales, plantas florícolas y otras plantas para su uso con seres humanos y animales.

El material vegetal para los fines de la presente divulgación incluye, pero no se limita a, esquejes, hojas, ramitas, tubérculos, flores, semillas, ramas, raíces que incluyen la raíz principal, raíces laterales, pelos radicales, ápice de la raíz, capullo de raíz, rizomas, injertos, brotes, frutos, cuerpos frutales, corteza, tallo, brotes, yemas auxiliares, meristemas, nudos, entrenudos y locus de los mismos.

El término "carbociclo o carbocíclico o carbociclilo" incluye "sistema de anillo carbocíclico aromático" y "sistema de anillo carbocíclico no aromático" o compuestos de anillo policíclicos o bicíclicos (espiro, condensados, de puente, no condensados) en los que el anillo puede ser aromático o no aromático (en el que aromático indica que se satisface la regla de Huckel y no aromático indica que no se satisface la regla de Huckel).

El término "heterociclo o heterocíclico o heterociclilo" incluye "sistema de anillo heteroarilo o heterociclo aromático" y "sistema de anillo heterocíclico no aromático" o compuestos de anillo policíclicos o bicíclicos (espiro, condensados, de puente, no condensados) en los que el anillo puede ser  
 5 aromático o no aromático, en el que el anillo de heterociclo contiene al menos un heteroátomo seleccionado entre N, O, S(O)<sub>0-2</sub>, y/o el miembro de anillo C del heterociclo puede sustituirse con C(=O), C(=S), C(=CR\*R\*) y C=NR\*, \* indica números enteros (en los que aromático indica que se satisface la regla de Huckel y no aromático indica que no se satisface la regla de Huckel).

10 En una realización, el proceso para preparar el compuesto de Fórmula I es bifásico.

En el proceso de la presente divulgación de hacer reaccionar el compuesto de Fórmula IIa o IIb y el compuesto de Fórmula III la reacción se lleva a cabo en ausencia de disolvente/codisolvente.

15 En una de las realizaciones de la presente divulgación, el proceso de reacción del compuesto de Fórmula IIa o IIb y el compuesto de Fórmula III se lleva a cabo en ausencia de un reactivo.

En una de las realizaciones de la presente divulgación, el proceso de reacción del compuesto de Fórmula IIa o IIb y el compuesto de Fórmula III se  
 20 lleva a cabo en presencia de un reactivo.

La presente divulgación se describe adicionalmente a la luz de los siguientes ejemplos no limitantes que se exponen únicamente con fines ilustrativos y que no deben interpretarse para limitar el alcance de la divulgación.

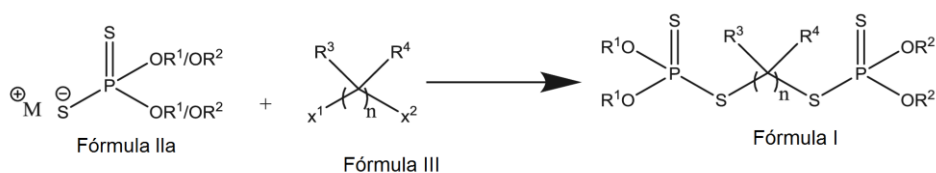
## Ejemplos

### Ejemplo 1:

Proceso general:

El compuesto de Fórmula IIa o IIb y el agente de inserción de alquileo de  
 5 Fórmula III se cargaron en un autoclave a 25 °C para obtener una mezcla. El  
 autoclave se cerró y el gas inerte se purgó en el autoclave hasta que se  
 alcanzó una presión de 1-98 a 2-196 kg/cm<sup>2</sup>kPa en el autoclave. La mezcla en  
 el autoclave se calentó a una temperatura de 50 a 120 °C, tiempo durante el  
 10 cual la presión aumentó de 3-294 a 15-1471 kg/cm<sup>2</sup>kPa. La reacción se  
 mantuvo entre 50 y 120 °C durante 6 a 15 horas. Una vez completada la  
 reacción, se detuvo el calentamiento, se autoclavó y la mezcla se dejó enfriar a  
 temperatura ambiente. Un producto de Fórmula I junto con subproductos y  
 reactivos sin reaccionar se lavó con una solución acuosa de carbonato de sodio  
 para obtener una capa orgánica y una capa acuosa. La capa orgánica se  
 15 separó y se destiló para obtener el producto puro de Fórmula I.

La siguiente Tabla 1 representa ejemplos para la preparación del  
 compuesto de Fórmula I mediante el proceso general representado  
 anteriormente.



20  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  es etilo, M es sodio en el N.º de Sr. 1-16 y M es  $\text{NH}_4$  en el N.º de Sr. 17, n es 1,  $\text{x}^1$  y  $\text{x}^2$  son cloro,  $\text{R}^3$  y  $\text{R}^4$  son hidrógeno.

Tabla 1:

| N.° de Sr. | Fórmula IIa                               | Fórmula III | Presión inicial de N <sub>2</sub> ( $\text{kg/cm}^2$ kPa) | Catalizador | Presión de reacción ( $\text{kg/cm}^2$ kPa) | Temp °C | Tiempo de reacción (h) | GC %      |
|------------|-------------------------------------------|-------------|-----------------------------------------------------------|-------------|---------------------------------------------|---------|------------------------|-----------|
|            | Relación de Fórmula IIa:Fórmula III (MDC) |             |                                                           |             |                                             |         |                        | Fórmula I |
| 1          | 1                                         | 0,5         | <del>2,0196</del>                                         | -           | <del>8,5833,6</del>                         | 85-90   | 10                     | 81,40     |
| 2          | 1                                         | 0,5         | <del>1,098</del>                                          | -           | <del>7,0686,5</del>                         | 85-90   | 10                     | 81,00     |
| 3          | 1                                         | 1           | <del>981,0</del>                                          | -           | <del>5,0490,3</del>                         | 85-90   | 10                     | 78,10     |
| 4          | 1                                         | 0,5         | <del>981,0</del>                                          | -           | <del>2,5244,2</del>                         | 50      | 10                     | 71,90     |
| 5          | 1                                         | 0,5         | <del>981,0</del>                                          | -           | <del>3,0294,2</del>                         | 60      | 15                     | 71,96     |
| 6          | 1                                         | 0,7         | <del>981,0</del>                                          | -           | <del>490,35,0</del>                         | 85-90   | 10                     | 54,73     |
| 7          | 1                                         | 0,5         | 0,0                                                       | -           | <del>490,35,0</del>                         | 85-90   | 10                     | 54,73     |
| 8          | 1                                         | 0,5         | <del>981,0</del>                                          | -           | <del>15,01471</del>                         | 120     | 10                     | 53,43     |
| 9          | 1                                         | 4           | <del>981,0</del>                                          | -           | <del>8,0784,5</del>                         | 85-90   | 10                     | 52,66     |
| 10         | 1                                         | 2           | <del>981,0</del>                                          | -           | <del>6,0588,4</del>                         | 85-90   | 10                     | 52,52     |
| 11         | 1                                         | 0,5         | <del>2,0196</del>                                         | -           | <del>2943,0</del>                           | 50      | 10                     | 45,00     |
| 12         | 1                                         | 10          | <del>981,0</del>                                          | -           | <del>10,0980,7</del>                        | 85-90   | 10                     | 26,97     |
| 13         | 1                                         | 4           | <del>981,0</del>                                          | -           | <del>2,5245</del>                           | 60      | 10                     | 24,33     |
| 14         | 1                                         | 0,5         | <del>981,0</del>                                          | -           | <del>1,098</del>                            | 25-30   | 24                     | 8,48      |
| 15         | 1                                         | 11          | <del>981,0</del>                                          | -           | <del>2,0196</del>                           | 40      | 10                     | 4,21      |
| 16         | 1                                         | 0,5         | -                                                         | -           | <del>3,8372,6</del>                         | 85-90   | 15                     | 54,73     |
| 17         | 1                                         | 0,5         | <del>981,0</del>                                          | -           | <del>7,0686,5</del>                         | 85-90   | 12                     | 5         |

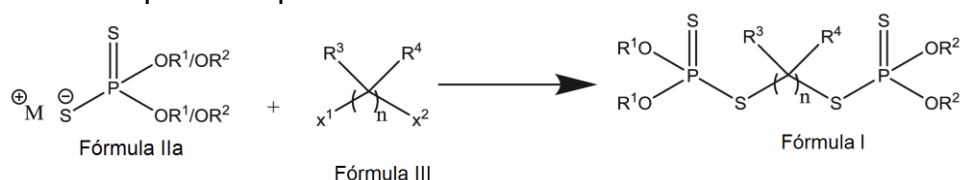
De la tabla anterior, se puede concluir que

- 5
- se requiere atmósfera inerte para completar la reacción y limitar la formación de impurezas. En otras palabras, la atmósfera inerte induce una alta selectividad y rendimiento del producto,
  - aunque la reacción es viable de 50 a 120 °C, los resultados óptimos se obtienen de 80 a 90 °C, y
  - el proceso de la presente divulgación es eficaz a una presión de ~~2,5245~~ a ~~15-1471~~  $\text{kg/cm}^2$  kPa.
- 10

**Ejemplo 2:**

La pluralidad de compuestos de Fórmula I se puede preparar mediante el siguiente proceso:

El compuesto de Fórmula IIa y el agente de inserción de alquileo de  
 5 Fórmula III se cargaron en un autoclave a 25 °C para obtener una mezcla. El autoclave se cerró y se purgó nitrógeno gaseoso en el autoclave hasta que se alcanzó una presión de ~~1-98~~ a ~~2-196 kg/cm<sup>2</sup>kPa~~ en el autoclave. La mezcla en el autoclave se calentó a una temperatura de 85-95 °C, tiempo durante el cual la presión aumentó de ~~3-294~~ a ~~15-1471 kg/cm<sup>2</sup>kPa~~. La reacción se mantuvo a  
 10 85-95 °C durante 10 horas. Una vez completada la reacción, se detuvo el calentamiento, se autoclavó y la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente. Se lavó el producto de Fórmula I junto con subproductos y reactivos sin reaccionar con una solución acuosa de carbonato de sodio para obtener una capa orgánica y una capa acuosa. La capa orgánica se separó y se destiló  
 15 para obtener el producto puro de Fórmula I.



Las realizaciones en este documento y las diversas características y  
 detalles ventajosos de las mismas se explican con referencia a las  
 realizaciones no limitantes en la descripción. Las descripciones de los  
 20 componentes y las técnicas de procesamiento bien conocidas se omiten a fin  
 de no oscurecer innecesariamente las realizaciones de este documento. Los  
 ejemplos usados en este documento están destinados simplemente a facilitar la  
 comprensión de las formas en que se pueden poner en práctica las

realizaciones del presente documento y a permitir adicionalmente a los expertos en la materia a poner en práctica las realizaciones del presente documento. Por consiguiente, los ejemplos no deben interpretarse como limitantes del alcance de las realizaciones de este documento.

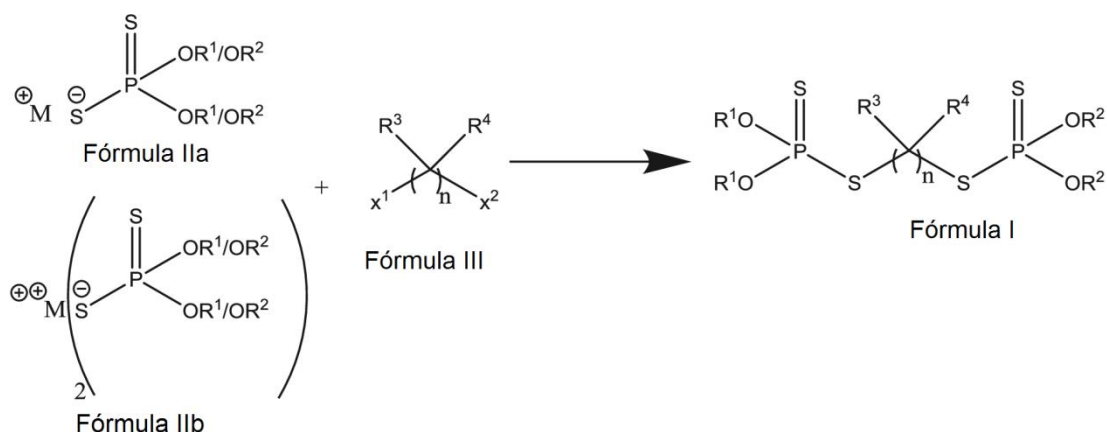
5           La descripción anterior de las realizaciones específicas revelará tan completamente la naturaleza general de las realizaciones en este documento que otros, mediante la aplicación del conocimiento actual, pueden modificar y/o adaptar fácilmente dichas realizaciones específicas para diversas aplicaciones sin apartarse del concepto genérico, y, por lo tanto, dichas adaptaciones y  
10   modificaciones deben entenderse y se entiende que están dentro del significado y rango de equivalencias de las realizaciones descritas. Debe entenderse que la fraseología o terminología empleada en este documento sirve para fines descriptivos y no de limitación. Por lo tanto, aunque las realizaciones de la presente invención se han descrito en términos de  
15   realizaciones preferidas, los expertos en la técnica reconocerán que las realizaciones de la presente invención pueden ponerse en práctica con modificaciones dentro del espíritu y alcance de las realizaciones como se describe en este documento.

          Cualquier discusión de documentos, actos, materiales, dispositivos, artículos y similares que se haya incluido en esta memoria tiene el único  
20   propósito de proporcionar un contexto para la divulgación. No debe tomarse como una admisión de que alguna o todas estas materias forman parte de la base de la técnica anterior o eran conocimientos generales comunes en el campo relevante para la divulgación tal como existía en cualquier parte antes  
25   de la fecha de prioridad de esta solicitud.

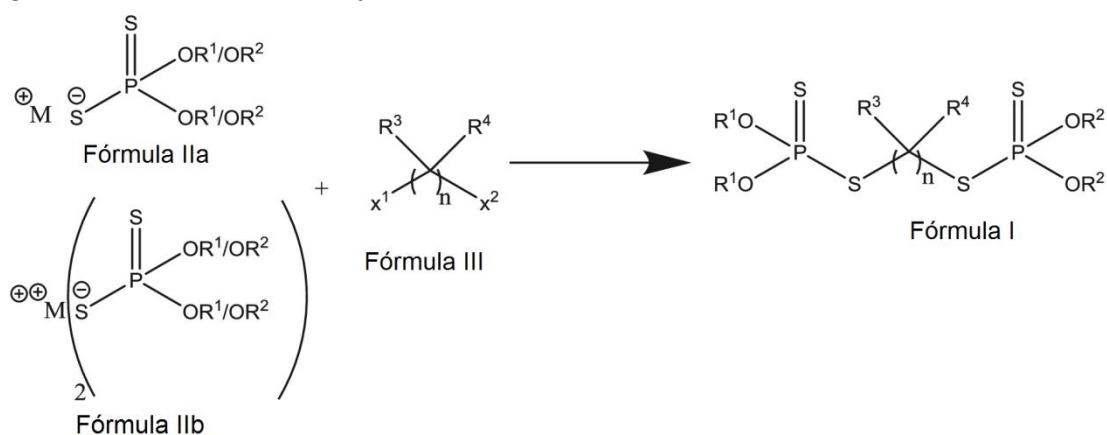
Sin embargo, los valores numéricos mencionados en la descripción y las reivindicaciones siguientes podrían constituir una parte crítica de la invención de la presente divulgación, y cualquier desviación de dichos valores numéricos aún estará dentro del alcance de la presente divulgación si esa desviación  
5 sigue el mismo principio científico que el de la invención descrita en la presente divulgación.

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar un compuesto de Fórmula I que comprende las etapas de:



- a) obtener una mezcla de un compuesto de Fórmula IIa o Fórmula IIb y un agente de inserción de alquileo de Fórmula III,



en la que:

x<sup>1</sup> y x<sup>2</sup> se seleccionan independientemente del grupo que comprende halógeno, mesilato y triflato,

n es 1 a 3;

R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> se seleccionan independientemente del grupo que comprende alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> con de 1 a 3 sustituyentes que se seleccionan de cloro, bromo, yodo, OH, -CN, -NO<sub>2</sub>, -CHO, -COOH y -

~~COOR<sup>1</sup>~~ COO-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>;

R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> se seleccionan independientemente del grupo que comprende hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> con de 1 a 3 sustituyentes que se seleccionan de cloro, bromo, yodo, OH, -CN, -NO<sub>2</sub>, -CHO, -COOH y – COO-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>R<sup>1</sup>, o R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> juntos forman–y un anillo de 3 a 7 miembros ~~formado por R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup>~~ junto con los átomos de carbono a los que están unidos;

M se selecciona de entre un catión inorgánico, NH<sub>4</sub> y un catión orgánico; y cuando n es mayor que 1, x<sup>1</sup> y x<sup>2</sup> pueden estar unidos al mismo átomo de carbono o a átomos de carbono diferentes, y R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> pueden estar unidos al mismo átomo de carbono o a átomos de carbono diferentes.

b-) ~~poner-cargar~~ la mezcla de reacción a una temperatura comprendida entre 10 y 50 °C en un recipiente y el cierre del recipiente, pasando un gas inerte para obtener ~~bajo atmósfera inerte a una~~ presión de entre 0.549 y 3.0 kg/cm<sup>2</sup>295 kPa;

c-) calentar la mezcla de reacción en el recipiente a una temperatura entre 50 y 120 °C y una presión entre 2.5245 y 15-1471 kg/cm<sup>2</sup>kPa; y

d-) agitar la mezcla de reacción por un periodo de entre 6 a 15 horas para obtener el compuesto de fórmula I.

2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la reacción se lleva a cabo en presencia de ~~al menos~~ un catalizador seleccionado del grupo que comprende ácido para-tolueno sulfónico, bromuro de butil amonio terciario, dimetilformamida, bromuro de sodio, yodo y yoduro de sodio.

3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que

a-) la relación del compuesto de Fórmula IIa o IIb al agente de inserción de alquileo de Fórmula III está comprendida entre ~~-1:~~ 0,5 a 1:10,

- b.- la temperatura de la etapa c) está comprendida entre -70 a 95-95 °C y la presión de la etapa c) está comprendida entre -5490 a 10 981 kg/cm<sup>2</sup>kPa, y
- e.- la atmósfera inerte se mantiene con un gas inerte seleccionado del grupo que consiste en nitrógeno, argón y mezclas de nitrógeno y argón; y
- d.- la reacción se lleva a cabo durante un periodo de entre 6 a 15 horas.

4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que  $x^1$  y  $x^2$  son independientemente halógeno, el halógeno que se selecciona entre cloro, bromo y yodo, con la condición de que cuando  $R^3$  y  $R^4$  son hidrógeno, el halógeno se selecciona de cloro y yodo; n es 1 a 2;  $R^1$  y  $R^2$  se seleccionan independientemente del grupo que comprende alquilo  $C_1-C_4$  y alquilo  $C_1-C_4$  con de 1 a 3 sustituyentes que se seleccionan de cloro, bromo, yodo, OH, -CN, -NO<sub>2</sub>, -CHO, -COOH y -COO-alquilo  $C_1-C_5R^1$ ;  $R^3$  y  $R^4$  se seleccionan independientemente del grupo que comprende hidrógeno, alquilo  $C_1-C_3$ , y alquilo  $C_1-C_3$  con de 1 a 3 sustituyentes que se seleccionan de cloro, bromo, yodo, OH, -CN, -NO<sub>2</sub>, -CHO, y -COOH y -COO-alquilo  $C_1-C_5R^1$ ; y M es un catión inorgánico o NH<sub>4</sub>.

5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que  $x^1$  y  $x^2$  son independientemente cloro, yodo o flúor, n es 1,  $R^1$  y  $R^2$  son alquilo  $C_1-C_2$ ,

$R^3$  y  $R^4$  son hidrógeno, y

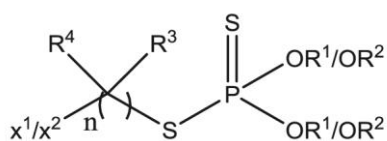
M es Na o K.

6. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto de Fórmula I es tetraetil metilen-bis-ditiofosfato, el compuesto de Fórmula IIa se selecciona entre la sal sódica de O,O'-dietil ditiofosfato o la sal potásica de O,O'-dietil ditiofosfato y el compuesto de Fórmula III se selecciona del grupo de dicloruro de metileno, diyoduro de metileno y difluoruro de metileno.

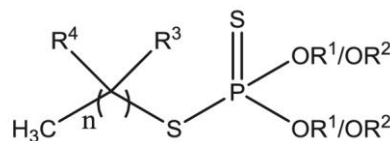
~~7. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende las etapas previas de cargar el compuesto de Fórmula IIa o IIb y el agente de inserción de alquileo de Fórmula III a una temperatura comprendida entre 10 a 50 °C en un recipiente y el cierre del recipiente, pasando un gas inerte para obtener una presión en el intervalo de 0.5 a 3.0 kg/cm<sup>2</sup> y calentando la mezcla en el contenedor.~~

87. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende las etapas de enfriar la mezcla de reacción, lavar con solución acuosa que contiene ~~al menos~~ una base, separar la fase orgánica que comprende el compuesto de Fórmula I, y destilar la fase orgánica para obtener el compuesto de Fórmula I.

~~9. El compuesto de Fórmula I obtenido mediante el proceso de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende el compuesto de Fórmula IV en el intervalo del 0,05 al 0,5 % y el compuesto de Fórmula V en el intervalo del 0,05 al 1,0 %,~~



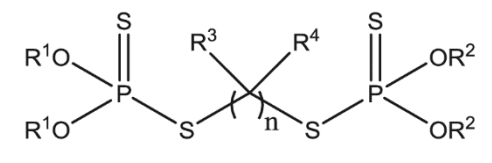
Fórmula IV



Fórmula V

10. ~~El compuesto de Fórmula I obtenido por el proceso de acuerdo con la reivindicación 1.~~

8. Un compuesto de Formula I



Fórmula I

en el que

x<sup>1</sup> y x<sup>2</sup> se seleccionan independientemente del grupo que comprende halógeno, mesilato y triflato,

n es 1 a 3;

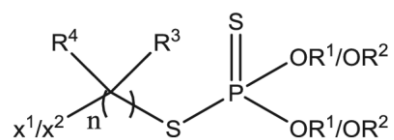
R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> se seleccionan independientemente del grupo que comprende alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> con de 1 a 3 sustituyentes que se seleccionan de cloro, bromo, yodo, OH, -CN, -NO<sub>2</sub>, -CHO, -COOH y -COO-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>;

R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> se seleccionan independientemente del grupo que comprende hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> con de 1 a 3 sustituyentes que se seleccionan de cloro, bromo, yodo, OH, -CN, -NO<sub>2</sub>, -CHO, -COOH y -COO-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, o R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> juntos forman un anillo de 3 a 7 miembros junto con los átomos de carbono a los que están unidos;

M se selecciona de entre un catión inorgánico y un catión orgánico; y

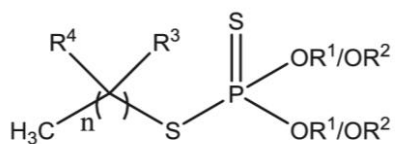
cuando n es mayor que 1, x<sup>1</sup> y x<sup>2</sup> pueden estar unidos al mismo átomo de carbono o a átomos de carbono diferentes, y R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> pueden estar unidos al mismo átomo de carbono o a átomos de carbono diferentes;

y en donde dicho compuesto de Formula I comprende impurezas seleccionadas entre un compuesto de Fórmula IV



Fórmula IV

en el intervalo del 0,05 al 0,5 %, y un compuesto de Fórmula V



Fórmula V

en el intervalo del 0,05 al 1,0 %.

**PROCESO PARA LA PREPARACIÓN DE ALQUILEN BIS-DITIOFOSFATOS**  
**EN AUSENCIA DE SOLVENTES**

**CAMPO DE LA DIVULGACIÓN**

5           La presente divulgación se refiere a un proceso para preparar alquilen bis-ditiofosfatos. La presente divulgación se refiere particularmente a un proceso para preparar tetra-alquil alquilen-bis-ditiofosfatos.

**TÉCNICA ANTERIOR Y PROBLEMA A RESOLVER:**

10           En la bibliografía se han reportado diversos procesos para preparar alquilen bis-ditiofosfatos, particularmente tetra-alquil alquilen bis-ditiofosfatos.

          Por ejemplo, el documento RO63381 describe el uso de agua como disolvente para la preparación de tetraetil metilen-bis-ditiofosfato haciendo reaccionar la sal de sodio del ácido O,O'-dietil ditiofosfórico y dicloruro de metileno. Las enseñanzas del documento RO63381 están dirigidas a la  
15   facilitación de la reacción de la sal sódica del ácido O,O'-dietil ditiofosfórico y dicloruro de metileno en medio acuoso. La reacción de la sal sódica del ácido O,O'-dietil ditiofosfórico y el dicloruro de metileno en agua se basa en el principio de solubilidad mejorada del dicloruro de metileno en agua a mayor presión y temperatura. El documento JP42004454 describe el proceso para  
20   preparar tetraetil metilen-bis-ditiofosfato haciendo reaccionar O,O'-dietil-ditiofosfato con dicloruro de metileno en presencia de compuesto de bromo o yodo como catalizador y agua como disolvente.

          El problema con los procesos descritos en los documentos RO63381 y JP42004454 es que, dado que implica el uso de agua, no puede utilizarse la  
25   capacidad total de la unidad de fabricación de manera eficiente y el proceso

también genera efluente. Además, en el proceso de JP42004454, se usa un catalizador para impulsar la reacción, lo que aumenta el coste de la materia prima.

Otro documento de patente rumano RO61710 también describe la  
5 preparación de tetraetil metilen-bis-ditiofosfato haciendo reaccionar la sal de sodio del ácido O,O'-dietil ditiofosfórico y sulfato de metileno cíclico. El documento JP41006735 describe la preparación de tetraetil metilen-bis-ditiofosfato a partir de O,O'-dietil-ditiofosfato y sulfato de metileno. Sin embargo, el reactivo sulfato de metileno cíclico o sulfato de metileno usado en  
10 los procesos no es fácilmente accesible y el procesamiento del efluente que contiene sulfato aumenta el coste de operación.

El documento JP09169785 describe un proceso para preparar bis (dialquil ditiofosfato) alcanos haciendo reaccionar pentasulfuro de fósforo, amonio y dihaloalcano en alcohol inferior como disolvente.

15 El documento US3014058 describe un proceso para preparar tetra-alquil alquilen bis-ditiofosfato haciendo reaccionar sal metálica de O,O'-dietil fosforoditioato y dibromometano o bromoclorometano en presencia de un disolvente inerte tal como alcohol.

El documento FR<sup>1</sup>231107 describe la preparación de tetra-alquil alquilen  
20 bis-ditiofosfato haciendo reaccionar O,O'-dietilfosforoditioato de amonio y dibromometano en presencia de agua como disolvente.

El documento GB845647 describe la preparación de tetra-alquil alquilen bis-ditiofosfato haciendo reaccionar O,O'-dietil fosforoditioato de potasio y dibromometano en presencia de acetona como disolvente.

25 El documento US2928862 describe la preparación de 1,4-bis (di-2-

butoxifosfinotioiltio)-2-buteno haciendo reaccionar O,O-di-sec-butil fosforoditioato y 1,4-dicloro-2-buteno en etanol como disolvente.

Los procesos descritos en la bibliografía de patentes anterior emplean al menos un disolvente para facilitar la reacción. El uso del disolvente reduce el  
 5 rendimiento por unidad de tiempo y requiere el procesamiento del disolvente para su reutilización, cuya cantidad y calidad disminuye luego de cada reutilización.

Por lo tanto, existe la necesidad de un procedimiento para preparar alquilen bis-ditiofosfatos, particularmente tetraalquil alquilen bis-ditiofosfatos  
 10 usando materias primas disponibles fácilmente y sin usar un disolvente.

#### **OBJETOS/OBJETIVOS DE LA DIVULGACIÓN:**

A continuación se describen algunos de los objetos de la presente divulgación, que al menos en una realización están adaptados para proporcionarlos:

15 Es un objeto de la presente divulgación proporcionar un proceso para preparar alquilen-bis-ditiofosfatos.

Otro objeto de la presente divulgación es proporcionar un proceso para preparar tetra-alquil alquilen bis-ditiofosfatos.

Todavía otro objeto de la presente divulgación es proporcionar un proceso  
 20 para preparar tetraetil metilen-bis-ditiofosfato.

Otro objeto más de la presente divulgación es proporcionar un proceso para preparar alquilen-bis-ditiofosfatos que se lleva a cabo sin usar un disolvente.

Un objeto adicional de la presente divulgación es proporcionar un proceso  
 25 para preparar alquilen-bis-ditiofosfatos que sea eficiente y simple.

Otros objetos y ventajas de la invención descritos en la presente divulgación serán más evidentes a partir de la siguiente descripción que no pretende limitar el alcance de la invención desvelada en la presente divulgación.

## 5 RESUMEN DE LA DIVULGACIÓN:

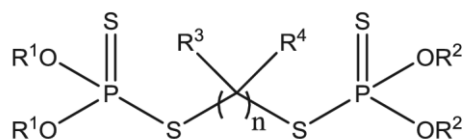
La presente divulgación se refiere a un proceso para preparar alquilen bis-ditiofosfatos, particularmente tetra-alquil alquilen bis-ditiofosfatos haciendo reaccionar la sal correspondiente de O,O'-dialquil ditiofosfato y un agente de inserción alquilen.

- 10 Las técnicas anteriores ni divulgan ni sugieren/enseñan/motivan para llevar a cabo la reacción de la sal de O,O'-dialquil ditiofosfato y el agente de inserción de alquilen en condiciones de alta temperatura y presión en presencia de gas inerte sin usar un disolvente. Una de las ventajas del proceso de la presente divulgación es que, dado que no se usa disolvente, se mejora la
- 15 producción del producto por unidad de tiempo y no se genera efluente, mejorando de este modo la economía de la operación. Esto también hace que el proceso sea respetuoso con el medio ambiente.

Además, el material de partida utilizado para preparar alquilen-bis-ditiofosfatos está fácilmente disponible.

## 20 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA DIVULGACIÓN

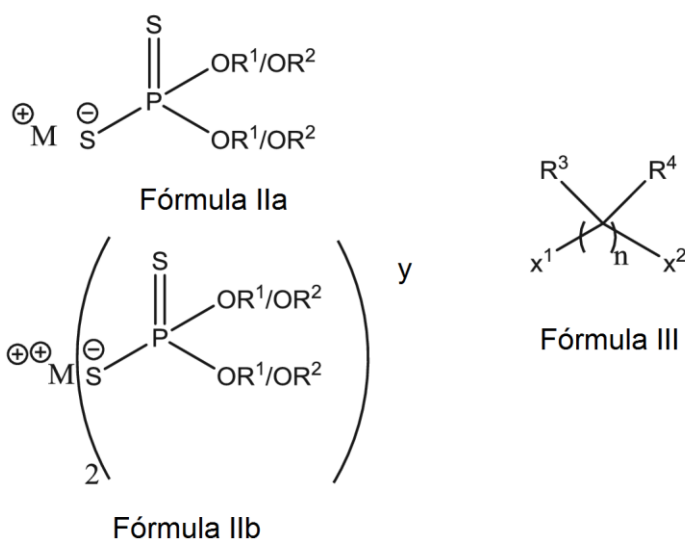
La presente divulgación se refiere a un proceso para preparar alquilen bis-ditiofosfatos, particularmente tetra-alquil alquilen bis-ditiofosfatos de Fórmula I.



## Fórmula I

El compuesto de Fórmula I se prepara haciendo reaccionar un compuesto de Fórmula IIa o Fórmula IIb y un agente de inserción de alquileo de Fórmula III. Las etapas del proceso se describen a continuación.

- 5 El compuesto de Fórmula IIa o IIb y el agente de inserción de alquileo de Fórmula III se cargan en un recipiente a una temperatura que oscila de aproximadamente 10 °C a aproximadamente 50 °C. El recipiente se cierra/sella herméticamente y se pasa o se purga un gas inerte en el recipiente para obtener una presión inicial en el intervalo de aproximadamente 49 kPa a
- 10 aproximadamente 295 kPa. La relación del compuesto de Fórmula IIa o IIb con el agente de inserción de alquileo de Fórmula III añadido en el recipiente oscila de aproximadamente 1:0,5 a aproximadamente 1:10. Normalmente, también se puede emplear una relación superior a 1:10 del compuesto de Fórmula IIa o IIb al agente de inserción de alquileo de Fórmula III con menos
- 15 ventajas del proceso de reacción.



La mezcla en el recipiente se calienta a una temperatura que oscila de

aproximadamente 10 °C a aproximadamente 120 °C, particularmente de 50 °C a aproximadamente 120 °C, para obtener una presión que oscila de aproximadamente 245 kPa a aproximadamente 1471 kPa.

Se puede formar una cantidad pequeña de un compuesto de Fórmula I en cualquier condición de temperatura y presión positiva. Para que la reacción sea comercial y técnicamente viable, la reacción del compuesto de Fórmula IIa o Fórmula IIb y el agente de inserción de alquileo de Fórmula III se lleva a cabo a una temperatura que oscila de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 120 °C y a una presión que oscila desde aproximadamente 245 kPa a aproximadamente 1471 kPa.

Las condiciones de presión mantenidas durante la reacción dependen de las condiciones de temperatura empleadas y del gas inerte utilizado para mantener una atmósfera inerte.

En una de las realizaciones no limitantes e ilustrativas de la presente divulgación, la presión es de aproximadamente 245 kPa cuando la temperatura es de aproximadamente 50 °C. En otra realización no limitante e ilustrativa de la presente divulgación, la presión es de aproximadamente 1471 kPa cuando la temperatura es de aproximadamente 120 °C. Sin embargo, cuando la temperatura oscila de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 120 °C, es probable que la presión pueda oscilar entre aproximadamente 245 kPa y aproximadamente 1471 kPa.

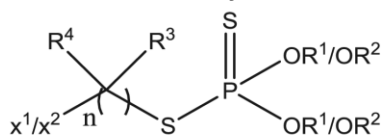
En una de las realizaciones preferidas de la presente divulgación, la reacción del compuesto de Fórmula IIa o Fórmula IIb y el agente de inserción de alquileo de Fórmula III se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 70 °C a aproximadamente 95 °C y la presión oscila de

aproximadamente 490 kPa a aproximadamente 981 kPa.

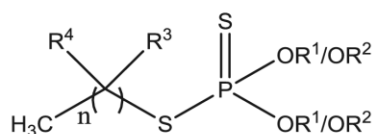
La atmósfera inerte se logra utilizando un gas inerte como nitrógeno y argón.

La reacción del compuesto de Fórmula IIa o Fórmula IIb y el agente de  
5 inserción de alquileo de Fórmula III se lleva a cabo durante un período de tiempo que oscila de aproximadamente 6 a aproximadamente 15 horas.

En la última etapa, después de la finalización de la reacción, el recipiente y el producto se enfrían y se lavan con agua que comprende al menos una base. Los ejemplos de la base incluyen, pero no se limitan a, carbonato de sodio, bicarbonato de sodio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de amonio, carbonato de potasio y bicarbonato de potasio. Se separa y se  
10 destila una capa orgánica que comprende el compuesto de Fórmula I para obtener el compuesto de Fórmula I. El compuesto de Fórmula I obtenido por el proceso de la presente divulgación además comprende impurezas de Fórmula IV y Fórmula V. La cantidad de impureza de Fórmula IV oscila del 0,05 % al 0,5 % y la de Fórmula V es de aproximadamente el 0,05 al 1,0 %. Las estructuras de Fórmula IV y Fórmula V son las siguientes:



Fórmula IV



Fórmula V

Para completar la reacción del compuesto de Fórmula IIa o Fórmula IIb y  
20 el agente de inserción de alquileo de Fórmula III en un tiempo reducido, se puede añadir al menos un catalizador en la reacción. El catalizador se puede añadir en cualquier etapa, pero manteniendo necesariamente el gas inerte en el recipiente. El catalizador puede ser un catalizador de transferencia de fase.

Los ejemplos de catalizadores útiles para los fines de la presente divulgación incluyen, sin limitación, ácido para-tolueno sulfónico, bromuro de butil amonio terciario, dimetilformamida, bromuro de sodio, yodo, yoduro de sodio y combinaciones de los mismos.

5         $R^1$  y  $R^2$  en la Fórmula I son alquilo  $C_1-C_5$  opcionalmente sustituido. Los alquilo  $C_1-C_5$  incluyen metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, butilo secundario, isobutilo, butilo terciario, pentilo, pentilo terciario, neopentilo, isopentilo, pentilo secundario y 3-pentilo.

10       En una de las realizaciones de la presente divulgación,  $R^1$  y  $R^2$  en la Fórmula I son alquilo  $C_1-C_4$ . Los alquilo  $C_1-C_4$  incluyen metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, butilo secundario, isobutilo y butilo terciario.

En otra realización de la presente divulgación,  $R^1$  y  $R^2$  en la Fórmula I son alquilo  $C_1-C_3$ . Los alquilo  $C_1-C_3$  incluyen metilo, etilo, propilo e isopropilo.

15       En otra realización más de la presente divulgación,  $R^1$  y  $R^2$  en la Fórmula I son alquilo  $C_1-C_2$ . Los alquilo  $C_1-C_2$  incluyen metilo y etilo.

En otra realización más de la presente divulgación,  $R^1$  y  $R^2$  en la Fórmula I son etilo.

$R^1$  y  $R^2$  en la Fórmula I pueden ser iguales o diferentes. Por ejemplo,  $R^1$  puede ser metilo y  $R^2$  puede ser etilo.

20        $R^1$  y  $R^2$  pueden estar adicionalmente sustituidos con un grupo que incluye pero no se limita a halógeno tal como Cl, Br, I, OH, CN,  $NO_2$ , CHO, COOH y COO-alquilo  $C_1-C_5$  opcionalmente sustituido.

25        $R^3$  y  $R^4$  en la Fórmula I son independientemente hidrógeno o alquilo  $C_1-C_5$  opcionalmente sustituido. Los alquilo  $C_1-C_5$  incluyen metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, butilo secundario, isobutilo, butilo terciario, pentilo, pentilo

terciario, neopentilo, isopentilo, pentilo secundario y 3-pentilo.

En una de las realizaciones de la presente divulgación,  $R^3$  y  $R^4$  son alquilo  $C_1-C_4$ . Los alquilo  $C_1-C_4$  incluyen metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, butilo secundario, isobutilo y butilo terciario.

- 5        En otra realización de la presente divulgación,  $R^3$  y  $R^4$  son alquilo  $C_1-C_3$ . Los alquilo  $C_1-C_3$  incluyen metilo, etilo, propilo e isopropilo.

En otra realización más de la presente divulgación,  $R^3$  y  $R^4$  son alquilo  $C_1-C_2$ . Los alquilo  $C_1-C_2$  incluyen metilo y etilo.

- 10       En otra realización más de la presente divulgación,  $R^3$  y  $R^4$  son hidrógeno.  $R^3$  y  $R^4$  en la Fórmula I pueden ser iguales o diferentes.

En otra realización de la presente divulgación,  $R^3$  en la Fórmula I es hidrógeno y  $R^4$  en la Fórmula I se selecciona del grupo que consiste en metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, butilo secundario, isobutilo, butilo terciario, pentilo, pentilo terciario, neopentilo, isopentilo, pentilo secundario y 3-pentilo.

- 15       En otra realización de la presente divulgación,  $R^3$  en la Fórmula I es hidrógeno y  $R^4$  en la Fórmula I se selecciona del grupo que consiste en metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, butilo secundario, isobutilo y butilo terciario.

- 20       En otra realización de la presente divulgación, el sustituyente  $R^3$  en la Fórmula I es hidrógeno y el sustituyente  $R^4$  en la Fórmula I se selecciona del grupo que consiste en metilo, etilo, propilo e isopropilo.

En otra realización más,  $R^3$  puede ser hidrógeno y  $R^4$  puede ser metilo.

$R^3$  y  $R^4$  pueden estar sustituidos adicionalmente con un grupo que incluye, sin limitación, halógeno tal como Cl, Br, I, OH, CN,  $NO_2$ , CHO, COOH y COO-alquilo  $C_1-C_5$  opcionalmente sustituido .

- 25        $R^3$  y  $R^4$  junto con los átomos de carbono a los que están unidos pueden

formar un anillo carbocíclico o heterocíclico. En una realización ejemplar,  $R^3$  y  $R^4$  junto con los átomos a los que están unidos forman un anillo carbocíclico o heterocíclico de 3 a 8 miembros.

La denotación "n" en la Fórmula I es un número entero de 1 a 3. En una  
5 realización, la denotación "n" oscila de 1 a 2. Preferiblemente, la denotación "n" es 1. Cuando la denotación "n" en la Fórmula I es 2 o 3, entonces  $R^3$  y  $R^4$  pueden estar unidos al mismo átomo de carbono o a átomos de carbono diferentes.

El compuesto de Fórmula I se obtiene a partir del compuesto de Fórmula  
10 IIa o IIb y el compuesto de Fórmula III. Los sustituyentes  $R^1$  y  $R^2$  del compuesto de Fórmula IIa o IIb tienen el mismo significado que el descrito anteriormente. La denotación "M" en la Fórmula IIa o IIb es un catión inorgánico o un catión orgánico.

M en el compuesto de Fórmula IIa se selecciona del grupo que  
15 comprende  $NH_4$ , y los elementos en el grupo 1 de la tabla periódica moderna tal como Na, y K. M en el compuesto de Fórmula IIb se selecciona de los elementos en el grupo 2 a 16 de la tabla periódica moderna tal como Mg, Cu, Mn, Fe, Co, Pb, Sn, Pt, Pd, Au, Hg, Al y Si.

$R^3$  y  $R^4$  del compuesto de Fórmula III tienen el mismo significado que el  
20 descrito anteriormente. La denotación  $x^1$  y  $x^2$  se seleccionan independientemente del grupo que comprende halógeno, mesilato y triflato. El halógeno se selecciona entre cloro, bromo o yodo. Para los fines de esta invención descrita en la divulgación, cuando cualquiera de los dos o ambos de  $R^3$  y  $R^4$  es/son hidrógeno, entonces el halógeno no es bromo.

25 En una de las realizaciones de la presente divulgación, el compuesto de

Fórmula I preparado mediante el proceso de la presente divulgación tiene la siguiente definición de los sustituyentes:  $x^1$  y  $x^2$  son independientemente halógeno; n es 1 a 2;  $R^1$  y  $R^2$  son alquilo  $C_1$ - $C_4$  opcionalmente sustituido;  $R^3$  y  $R^4$  se seleccionan independientemente del grupo que comprende hidrógeno o alquilo  $C_1$ - $C_3$  opcionalmente sustituido; cuando n es mayor que 1,  $x^1$  y  $x^2$  pueden estar unidos al mismo átomo de carbono o a átomos de carbono diferentes, y  $R^3$  y  $R^4$  pueden estar unidos al mismo átomo de carbono o a átomos de carbono diferentes; y M es un catión inorgánico.

En una de las realizaciones de la presente divulgación, el compuesto de Fórmula I preparado mediante el proceso de la presente divulgación tiene la siguiente definición de los sustituyentes:  $x^1$  y  $x^2$  son independientemente cloro, yodo o flúor; n es 1;  $R^1$  y  $R^2$  son alquilo  $C_1$ - $C_2$ ;  $R^3$  y  $R^4$  son hidrógeno; y M es Na o K.

En una de las realizaciones preferidas, la sal de sodio, potasio o amonio de O,O'-dietil ditiofosfato se hace reaccionar con dicloruro de metileno o diyoduro de metileno o difluoruro de metileno para obtener tetraetil metilen-bis-ditiofosfato.

La presente divulgación también se refiere al compuesto de Fórmula I obtenido mediante el proceso de la presente divulgación.

La presente divulgación se refiere además al compuesto de Fórmula I obtenido por el proceso de la presente divulgación en una formulación que comprende al menos un excipiente aceptable.

La presente divulgación todavía se refiere adicionalmente al compuesto de Fórmula I obtenido mediante el proceso de la presente divulgación en una combinación con al menos otro producto agroquímico.

La presente divulgación se refiere además al compuesto de Fórmula I obtenido por el proceso de la presente divulgación en un kit que comprende un paquete que contiene al menos un excipiente aceptable y opcionalmente al menos un producto agroquímico.

- 5        La presente divulgación se refiere además al uso del compuesto de Fórmula I obtenido por el proceso de la presente divulgación como producto agroquímico.

El término "producto agroquímico" para los fines de la presente divulgación incluirá cualquier producto químico que se pueda utilizar para  
10    proteger o promover el crecimiento o tratar o utilizarse como adyuvante para proteger o promover el crecimiento o el tratamiento de una planta o material vegetal o su locus.

La presente divulgación se refiere además a un método para proteger plantas o materiales vegetales. El método comprende aplicar una cantidad  
15    eficaz del compuesto de Fórmula I preparado mediante el proceso de la presente divulgación a la planta o el material vegetal a proteger.

El término "planta" se entiende en este documento que se refiere a todas las plantas y poblaciones de plantas, tales como plantas silvestres deseadas y no deseadas o plantas de cultivo (que incluyen plantas de cultivo naturales).  
20    Las plantas de cultivo pueden ser plantas que pueden obtenerse mediante métodos convencionales de mejora u optimización o mediante métodos de ingeniería genética y biotecnológica o combinaciones de estos métodos, incluidas las plantas transgénicas e incluidos los cultivares de plantas que se pueden proteger y que se pueden proteger por los derechos de los  
25    cultivadores.

Para los fines de la presente divulgación, el término "planta" también incluye un organismo vivo del tipo ejemplificado por árboles, arbustos, hierbas, céspedes, helechos y musgos, que normalmente crece en un sitio, absorbe agua y requiere sustancias a través de sus raíces y que sintetiza nutrientes en sus hojas mediante fotosíntesis.

Los ejemplos de una "planta" para los fines de la presente divulgación incluyen, pero no se limitan a, cultivos agrícolas tales como cereales, maíz, arroz, soja y otras plantas leguminosas, frutas y árboles frutales, nueces y árboles de nueces, cítricos y árboles de cítricos, cualquier planta hortícola, cucurbitáceas, plantas oleaginosas, tabaco, café, té, cacao, remolacha azucarera, caña de azúcar, algodón, patata, tomate, cebollas, pimientos y verduras, plantas ornamentales, plantas florícolas y otras plantas para su uso con seres humanos y animales.

El material vegetal para los fines de la presente divulgación incluye, pero no se limita a, esquejes, hojas, ramitas, tubérculos, flores, semillas, ramas, raíces que incluyen la raíz principal, raíces laterales, pelos radicales, ápice de la raíz, capullo de raíz, rizomas, injertos, brotes, frutos, cuerpos frutales, corteza, tallo, brotes, yemas auxiliares, meristemas, nudos, entrenudos y locus de los mismos.

El término "carbociclo o carbocíclico o carbociclilo" incluye "sistema de anillo carbocíclico aromático" y "sistema de anillo carbocíclico no aromático" o compuestos de anillo policíclicos o bicíclicos (espiro, condensados, de puente, no condensados) en los que el anillo puede ser aromático o no aromático (en el que aromático indica que se satisface la regla de Huckel y no aromático indica que no se satisface la regla de Huckel).

El término "heterociclo o heterocíclico o heterociclilo" incluye "sistema de anillo heteroarilo o heterociclo aromático" y "sistema de anillo heterocíclico no aromático" o compuestos de anillo policíclicos o bicíclicos (espiro, condensados, de puente, no condensados) en los que el anillo puede ser  
 5 aromático o no aromático, en el que el anillo de heterociclo contiene al menos un heteroátomo seleccionado entre N, O, S(O)<sub>0-2</sub>, y/o el miembro de anillo C del heterociclo puede sustituirse con C(=O), C(=S), C(=CR\*R\*) y C=NR\*, \* indica números enteros (en los que aromático indica que se satisface la regla de Huckel y no aromático indica que no se satisface la regla de Huckel).

10 En una realización, el proceso para preparar el compuesto de Fórmula I es bifásico.

En el proceso de la presente divulgación de hacer reaccionar el compuesto de Fórmula IIa o IIb y el compuesto de Fórmula III la reacción se lleva a cabo en ausencia de disolvente/codisolvente.

15 En una de las realizaciones de la presente divulgación, el proceso de reacción del compuesto de Fórmula IIa o IIb y el compuesto de Fórmula III se lleva a cabo en ausencia de un reactivo.

En una de las realizaciones de la presente divulgación, el proceso de reacción del compuesto de Fórmula IIa o IIb y el compuesto de Fórmula III se  
 20 lleva a cabo en presencia de un reactivo.

La presente divulgación se describe adicionalmente a la luz de los siguientes ejemplos no limitantes que se exponen únicamente con fines ilustrativos y que no deben interpretarse para limitar el alcance de la divulgación.

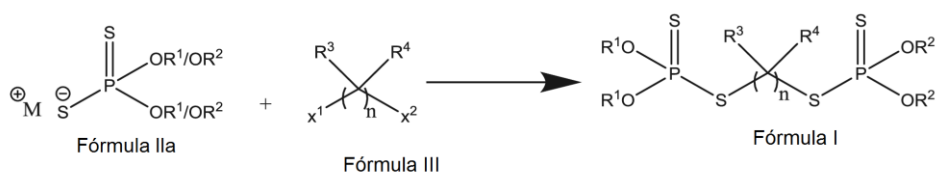
## Ejemplos

### Ejemplo 1:

Proceso general:

El compuesto de Fórmula IIa o IIb y el agente de inserción de alquileo de  
 5 Fórmula III se cargaron en un autoclave a 25 °C para obtener una mezcla. El  
 autoclave se cerró y el gas inerte se purgó en el autoclave hasta que se  
 alcanzó una presión de 98 a 196 kPa en el autoclave. La mezcla en el  
 autoclave se calentó a una temperatura de 50 a 120 °C, tiempo durante el cual  
 la presión aumentó de 294 a 1471 kPa. La reacción se mantuvo entre 50 y  
 10 120 °C durante 6 a 15 horas. Una vez completada la reacción, se detuvo el  
 calentamiento, se autoclavó y la mezcla se dejó enfriar a temperatura  
 ambiente. Un producto de Fórmula I junto con subproductos y reactivos sin  
 reaccionar se lavó con una solución acuosa de carbonato de sodio para  
 obtener una capa orgánica y una capa acuosa. La capa orgánica se separó y  
 15 se destiló para obtener el producto puro de Fórmula I.

La siguiente Tabla 1 representa ejemplos para la preparación del  
 compuesto de Fórmula I mediante el proceso general representado  
 anteriormente.



20 R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> es etilo, M es sodio en el N.º de Sr. 1-16 y M es NH<sub>4</sub> en el N.º de  
 Sr. 17, n es 1, x<sup>1</sup> y x<sup>2</sup> son cloro, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son hidrógeno.

Tabla 1:

| N.° de Sr. | Fórmula IIa                               | Fórmula III | Presión inicial de N <sub>2</sub> (kPa) | Catalizador | Presión de reacción (kPa) | Temp (°C) | Tiempo de reacción (h) | GC %      |
|------------|-------------------------------------------|-------------|-----------------------------------------|-------------|---------------------------|-----------|------------------------|-----------|
|            | Relación de Fórmula IIa:Fórmula III (MDC) |             |                                         |             |                           |           |                        | Fórmula I |
| 1          | 1                                         | 0,5         | 196                                     | -           | 833,6                     | 85-90     | 10                     | 81,40     |
| 2          | 1                                         | 0,5         | 98                                      | -           | 686,5                     | 85-90     | 10                     | 81,00     |
| 3          | 1                                         | 1           | 98                                      | -           | 490,3                     | 85-90     | 10                     | 78,10     |
| 4          | 1                                         | 0,5         | 98                                      | -           | 244,2                     | 50        | 10                     | 71,90     |
| 5          | 1                                         | 0,5         | 98                                      | -           | 294,2                     | 60        | 15                     | 71,96     |
| 6          | 1                                         | 0,7         | 98                                      | -           | 490,3                     | 85-90     | 10                     | 54,73     |
| 7          | 1                                         | 0,5         | 0,0                                     | -           | 490,3                     | 85-90     | 10                     | 54,73     |
| 8          | 1                                         | 0,5         | 98                                      | -           | 1471                      | 120       | 10                     | 53,43     |
| 9          | 1                                         | 4           | 98                                      | -           | 784,5                     | 85-90     | 10                     | 52,66     |
| 10         | 1                                         | 2           | 98                                      | -           | 588,4                     | 85-90     | 10                     | 52,52     |
| 11         | 1                                         | 0,5         | 196                                     | -           | 294                       | 50        | 10                     | 45,00     |
| 12         | 1                                         | 10          | 98                                      | -           | 980,7                     | 85-90     | 10                     | 26,97     |
| 13         | 1                                         | 4           | 98                                      | -           | 245                       | 60        | 10                     | 24,33     |
| 14         | 1                                         | 0,5         | 98                                      | -           | 98                        | 25-30     | 24                     | 8,48      |
| 15         | 1                                         | 11          | 98                                      | -           | 196                       | 40        | 10                     | 4,21      |
| 16         | 1                                         | 0,5         | -                                       | -           | 372,6                     | 85-90     | 15                     | 54,73     |
| 17         | 1                                         | 0,5         | 98                                      | -           | 686,5                     | 85-90     | 12                     | 5         |

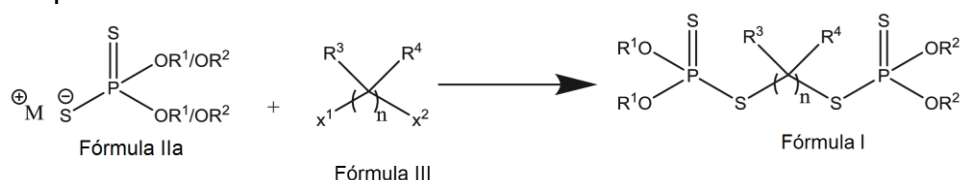
De la tabla anterior, se puede concluir que

- 5
- se requiere atmósfera inerte para completar la reacción y limitar la formación de impurezas. En otras palabras, la atmósfera inerte induce una alta selectividad y rendimiento del producto,
  - aunque la reacción es viable de 50 a 120 °C, los resultados óptimos se obtienen de 80 a 90 °C, y
- 10
- el proceso de la presente divulgación es eficaz a una presión de 245 a 1471 kPa.

**Ejemplo 2:**

La pluralidad de compuestos de Fórmula I se puede preparar mediante el siguiente proceso:

El compuesto de Fórmula IIa y el agente de inserción de alquileo de  
 5 Fórmula III se cargaron en un autoclave a 25 °C para obtener una mezcla. El autoclave se cerró y se purgó nitrógeno gaseoso en el autoclave hasta que se alcanzó una presión de 98 a 196 kPa en el autoclave. La mezcla en el autoclave se calentó a una temperatura de 85-95 °C, tiempo durante el cual la presión aumentó de 294 a 1471 kPa. La reacción se mantuvo a 85-95 °C  
 10 durante 10 horas. Una vez completada la reacción, se detuvo el calentamiento, se autoclavó y la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente. Se lavó el producto de Fórmula I junto con subproductos y reactivos sin reaccionar con una solución acuosa de carbonato de sodio para obtener una capa orgánica y una capa acuosa. La capa orgánica se separó y se destiló para obtener el  
 15 producto puro de Fórmula I.



Las realizaciones en este documento y las diversas características y  
 detalles ventajosos de las mismas se explican con referencia a las  
 realizaciones no limitantes en la descripción. Las descripciones de los  
 20 componentes y las técnicas de procesamiento bien conocidas se omiten a fin  
 de no oscurecer innecesariamente las realizaciones de este documento. Los  
 ejemplos usados en este documento están destinados simplemente a facilitar la  
 comprensión de las formas en que se pueden poner en práctica las

realizaciones del presente documento y a permitir adicionalmente a los expertos en la materia a poner en práctica las realizaciones del presente documento. Por consiguiente, los ejemplos no deben interpretarse como limitantes del alcance de las realizaciones de este documento.

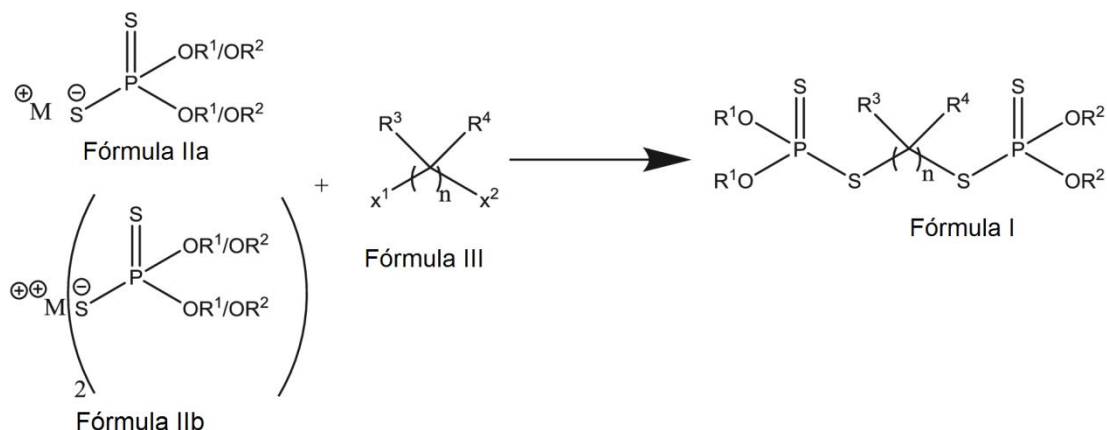
5           La descripción anterior de las realizaciones específicas revelará tan completamente la naturaleza general de las realizaciones en este documento que otros, mediante la aplicación del conocimiento actual, pueden modificar y/o adaptar fácilmente dichas realizaciones específicas para diversas aplicaciones sin apartarse del concepto genérico, y, por lo tanto, dichas adaptaciones y  
10   modificaciones deben entenderse y se entiende que están dentro del significado y rango de equivalencias de las realizaciones descritas. Debe entenderse que la fraseología o terminología empleada en este documento sirve para fines descriptivos y no de limitación. Por lo tanto, aunque las realizaciones de la presente invención se han descrito en términos de  
15   realizaciones preferidas, los expertos en la técnica reconocerán que las realizaciones de la presente invención pueden ponerse en práctica con modificaciones dentro del espíritu y alcance de las realizaciones como se describe en este documento.

          Cualquier discusión de documentos, actos, materiales, dispositivos,  
20   artículos y similares que se haya incluido en esta memoria tiene el único propósito de proporcionar un contexto para la divulgación. No debe tomarse como una admisión de que alguna o todas estas materias forman parte de la base de la técnica anterior o eran conocimientos generales comunes en el campo relevante para la divulgación tal como existía en cualquier parte antes  
25   de la fecha de prioridad de esta solicitud.

Sin embargo, los valores numéricos mencionados en la descripción y las reivindicaciones siguientes podrían constituir una parte crítica de la invención de la presente divulgación, y cualquier desviación de dichos valores numéricos aún estará dentro del alcance de la presente divulgación si esa desviación  
5 sigue el mismo principio científico que el de la invención descrita en la presente divulgación.

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar un compuesto de Fórmula I que comprende las etapas de:



- a) obtener una mezcla de un compuesto de Fórmula IIa o Fórmula IIb y un agente de inserción de alquileo de Fórmula III, en la que

x<sup>1</sup> y x<sup>2</sup> se seleccionan independientemente del grupo que comprende halógeno, mesilato y triflato,

n es 1 a 3;

R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> se seleccionan independientemente del grupo que comprende alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> con de 1 a 3 sustituyentes que se seleccionan de cloro, bromo, yodo, OH, -CN, -NO<sub>2</sub>, -CHO, -COOH y -COO-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>;

R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> se seleccionan independientemente del grupo que comprende hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> con de 1 a 3 sustituyentes que se seleccionan de cloro, bromo, yodo, OH, -CN, -NO<sub>2</sub>, -CHO, -COOH y -COO-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, o R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> juntos forman un anillo de 3 a 7 miembros junto con los átomos de carbono a los que están unidos;

M se selecciona de entre un catión inorgánico, NH<sub>4</sub> y un catión orgánico; y cuando n es mayor que 1, x<sup>1</sup> y x<sup>2</sup> pueden estar unidos al mismo átomo de carbono o a átomos de carbono diferentes, y R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> pueden estar unidos

al mismo átomo de carbono o a átomos de carbono diferentes.

- b) cargar la mezcla de reacción a una temperatura comprendida entre 10 y 50 °C en un recipiente y el cierre del recipiente, pasando un gas inerte para obtener una presión de entre 49 y 295 kPa;
- c) calentar la mezcla de reacción en el recipiente a una temperatura entre 50 y 120 °C y una presión entre 245 y 1471 kPa; y
- d) agitar la mezcla de reacción por un periodo de entre 6 a 15 horas para obtener el compuesto de fórmula I.

2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador seleccionado del grupo que comprende ácido para-tolueno sulfónico, bromuro de butil amonio terciario, dimetilformamida, bromuro de sodio, yodo y yoduro de sodio.

3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que

- la relación del compuesto de Fórmula IIa o IIb al agente de inserción de alquileo de Fórmula III está comprendida entre 1:0,5 a 1:10,
- la temperatura de la etapa c) está comprendida entre 70 a 95 °C y la presión de la etapa c) está comprendida entre 490 a 981 kPa,
- la atmósfera inerte se mantiene con un gas inerte seleccionado del grupo que consiste en nitrógeno, argón y mezclas de nitrógeno y argón, y
- la reacción se lleva a cabo durante un periodo de entre 6 a 15 horas.

4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que

$x^1$  y  $x^2$  son independientemente halógeno, el halógeno que se selecciona entre cloro, bromo y yodo, con la condición de que cuando  $R^3$  y  $R^4$  son

hidrógeno, el halógeno se selecciona de cloro y yodo;

n es 1 a 2;

$R^1$  y  $R^2$  se seleccionan independientemente del grupo que comprende alquilo  $C_1-C_4$  y alquilo  $C_1-C_4$  con de 1 a 3 sustituyentes que se seleccionan de cloro, bromo, yodo, OH, -CN, -NO<sub>2</sub>, -CHO, -COOH y -COO-alquilo  $C_1-C_5$ ;

$R^3$  y  $R^4$  se seleccionan independientemente del grupo que comprende hidrógeno, alquilo  $C_1-C_3$ , y alquilo  $C_1-C_3$  con de 1 a 3 sustituyentes que se seleccionan de cloro, bromo, yodo, OH, -CN, -NO<sub>2</sub>, -CHO y -COOH y -COO-alquilo  $C_1-C_5$ ;

y

M es un catión inorgánico o NH<sub>4</sub>.

5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que

$x^1$  y  $x^2$  son independientemente cloro, yodo o flúor,

n es 1,

$R^1$  y  $R^2$  son alquilo  $C_1-C_2$ ,

$R^3$  y  $R^4$  son hidrógeno, y

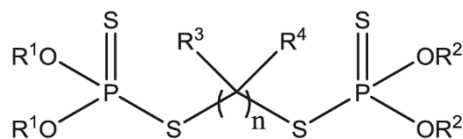
M es Na o K.

6. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto de Fórmula I es tetraetil metilen-bis-ditiofosfato, el compuesto de Fórmula IIa se selecciona entre la sal sódica de O,O'-dietil ditiofosfato o la sal potásica de O,O'-dietil ditiofosfato y el compuesto de Fórmula III se selecciona del grupo de dicloruro de metileno, diyoduro de metileno y difluoruro de metileno.

7. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende las etapas de enfriar la mezcla de reacción, lavar con solución acuosa que contiene una base, separar la fase orgánica que comprende el compuesto de Fórmula I, y

destilar la fase orgánica para obtener el compuesto de Fórmula I.

8. Un compuesto de Formula I



Fórmula I

en el que

x<sup>1</sup> y x<sup>2</sup> se seleccionan independientemente del grupo que comprende halógeno, mesilato y triflato,

n es 1 a 3;

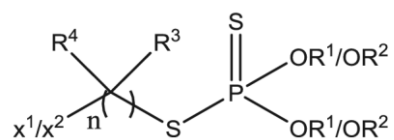
R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> se seleccionan independientemente del grupo que comprende alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> con de 1 a 3 sustituyentes que se seleccionan de cloro, bromo, yodo, OH, -CN, -NO<sub>2</sub>, -CHO, -COOH y -COO-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>;

R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> se seleccionan independientemente del grupo que comprende hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> con de 1 a 3 sustituyentes que se seleccionan de cloro, bromo, yodo, OH, -CN, -NO<sub>2</sub>, -CHO, -COOH y -COO-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, o R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> juntos forman un anillo de 3 a 7 miembros junto con los átomos de carbono a los que están unidos;

M se selecciona de entre un catión inorgánico y un catión orgánico; y

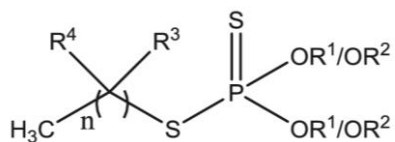
cuando n es mayor que 1, x<sup>1</sup> y x<sup>2</sup> pueden estar unidos al mismo átomo de carbono o a átomos de carbono diferentes, y R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> pueden estar unidos al mismo átomo de carbono o a átomos de carbono diferentes;

y en donde dicho compuesto de Formula I comprende impurezas seleccionadas entre un compuesto de Fórmula IV



Fórmula IV

en el intervalo del 0,05 al 0,5 %, y un compuesto de Fórmula V



Fórmula V

en el intervalo del 0,05 al 1,0 %.