

AÑO 1958

Expediente núm.



243902

# REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN

## MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una PATENTE DE INVENCIÓN por VEINTE años, en España

a favor de

BOOTS PURE DRUG COMPANY LIMITED, de nacionalidad

británica domiciliado en Station Street, Nottingham,

~~xxxx~~ Inglaterra. ~~xxxx~~

por:

MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE COMPOSICIONES  
FUNGICIDAS".

Nº 9921

Agente Sr. ELZABURU

15 DIC. 1958

P.- 17.358.-  
"Botrytis Compounds I & VI"  
Rehecha I



C. 1958

243 992

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de BOOTS PURE DRUG COMPANY LIMITED, entidad británica,  
establecida en Station Street, Nottingham, Inglaterra, por  
"METODO PARA LA PREPARACION DE COMPOSICIONES FUNGICIDAS".

Esta invención se refiere a nuevas composiciones que, según se ha encontrado, poseen propiedades fungicidas valiosas. La denominación "fungicida", tal como se usa en toda esta Memoria, no abarca su significación estrictamente científica sino  
5 que se emplea en el sentido de "capaz de reprimir el desarrollo de hongos".

En muchos casos, los hongos patógenos vegetales pueden ocasionar pérdidas considerables de las cosechas agrícolas y hortícolas. En la actualidad, se utilizan muchos compuestos  
10 para combatir dichos hongos, evitando así la pérdida de cosechas valiosas. Como ejemplo, el hongo Botrytis cinerea ataca la lechuga, habiéndose utilizado diferentes compuestos en un intento de combatirlo. Las formulaciones a base de compuestos del tipo del tetracloronitrobenzeno se utilizan ampliamente

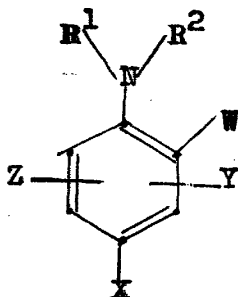
243992



te para controlar Botrytis cinerea sobre lechuga, en invernadero, en Gran Bretaña, y, aunque son eficaces hasta cierto punto, presentan algunos inconvenientes. Por ejemplo, el tetracloronitrobenzeno carece de persistencia, debido a su volatilidad elevada, no habiendo dado resultados eficaces como riego húmedo sobre cosechas al aire libre. Además, el tetracloronitrobenzeno y otros compuestos fungicidas que se encuentran en el comercio, por ejemplo, disulfuro de tetrametilthiourea y pentacloronitrobenzeno, particularmente si se usan en exceso con relación a la dosis de campo recomendada, tienen tendencia a originar una detención considerable en el desarrollo de las cosechas.

Es un objeto de la presente invención proporcionar nuevas composiciones fungicidas y métodos para combatir el desarrollo de hongos utilizando estas nuevas composiciones, las cuales son más eficaces que las fungicidas hasta ahora conocidos, particularmente para combatir las especies de hongos Botrytis. Es otro objeto de esta invención proporcionar nuevas composiciones fungicidas que reúnen propiedades convenientes de baja volatilidad y pequeña fitotoxicidad con elevada actividad fungicida.

La invención consiste en composiciones para uso en agricultura y horticultura, que comprenden como ingrediente activo un compuesto de la fórmula general:



en donde  $R^1$  representa un átomo de hidrógeno o un radical acilo o alquilo bajo,  $R^2$  representa un átomo de hidrógeno o un radi-

30



cal alquilo bajo, W y X representan grupos halógeno o nitro, alquilo o alcoxilo, e Y y Z representan grupos hidrógeno, halógeno o nitro, con tal de que, por lo menos uno y no más de tres de W, X, Y y Z representen un grupo nitro, en asociación con un diluyente o soporte.

Hemos encontrado que los polvos, dispersiones, emulsiones, humos y aerosoles que contienen como ingrediente activo un compuesto de la fórmula general anterior poseen propiedades que los hacen valiosos para combatir los hongos, por ejemplo Botrytis cinerea, Botrytis tulipae, Pythium debaryanum, Corticium solani, Plasmopara viticola y Phytophthora infestans. Por consiguiente, nuestra invención consiste en polvos, dispersiones, emulsiones, humos y aerosoles que contienen como ingrediente activo un compuesto de la fórmula general anterior y que pueden usarse para fines agrícolas y hortícolas. Las composiciones de esta invención son útiles para impedir que los hongos se establezcan por si mismos sobre las cosechas y también para impedir que se desarrollen después de que se ha producido la infestación de las cosechas.

En esta Memoria, la denominación "cosechas" incluye el desarrollo de plantas agrícolas y hortícolas, por ejemplo, la lechuga que se desarrolla en un bancal de lechugas o la cosecha que se ha recogido, por ejemplo, patatas.

Nuestra invención consiste también en el uso de composiciones fungicidas que contienen como ingrediente activo un compuesto de la fórmula general anterior para aplicaciones agrícolas y hortícolas.

En la lista que se dá a continuación, se indican compuestos típicos que pueden emplearse en las composiciones de la invención, pero se sobreentenderá que la invención no se limita

243 992



1956

a composiciones que contengan como ingrediente activo únicamente estos compuestos.

- 2:4-dicloro-6-nitroanilina
- 2:6-dicloro-4-nitroanilina
- 5 2:4:6-tricloro-3-nitroanilina
- 6-bromo-4-cloro-2-nitroanilina
- 6-cloro-2:4-nitroanilina
- 2-bromo-6-cloro-4-nitroanilina
- 4-bromo-6-cloro-2-nitroanilina
- 10 4:6-dicloro-N-metil-2-nitroanilina
- 2:6-dicloro-N-metil-4-nitroanilina
- 2:6-dicloro-N:N-dimetil-4-nitroanilina
- 4-cloro-2-nitroanilina
- 4-cloro-2-nitroacetanilida
- 15 2-metil-4-nitroanilina
- 2-metoxi-4-nitroanilina
- 4-metoxi-2-nitroanilina
- 4-metoxi-2-nitroacetanilida
- 2-bromo-4-nitroanilina
- 20 4-bromo-2-nitroanilina
- 2-cloro-N:N-dimetil-4-nitroanilina
- 2-cloro-4-nitroanilina
- 2-cloro-N-metil-4-nitroanilina
- 4-metil-2-nitroanilina
- 25 4-metil-2-nitroacetanilida
- 6-cloro-2-metil-4-nitroanilina
- 6-cloro-2-metoxi-4-nitroanilina
- 4-cloro-N-metil-2-nitroanilina
- 4-cloro-N:N-dimetil-2-nitroanilina
- 30 2:4-dinitroanilina

243 992



2:4:6-trinitroanilina

2:6-dibromo-4-nitroanilina

2:4-diiodo-4-nitroanilina.

Las dispersiones que tienen una fase sólida dispersa de  
5 acuerdo con la invención pueden comprender un ingrediente acti-  
vo de la fórmula general anterior en combinación con un agente  
de dispersión y/o un agente de suspensión en medio acuoso. Por  
razones de conveniencia, la preparación puede estar constituí-  
da por el ingrediente activo mezclado con un agente de disper-  
10 sión y/o un agente de suspensión, de tal manera que se forme una  
dispersión cuando la mezcla se añada sobre agua. Para facili-  
tar la formación de una dispersión de esta manera, la prepara-  
ción que se quiere diluir puede contener también un disolvente  
miscible con agua, por ejemplo, acetona. Las dispersiones de  
15 acuerdo con la invención incluyen también suspensiones en las  
cuales la fase sólida dispersa en agua se mezcla con una emul-  
sión agua-aceite, siendo el ingrediente activo prácticamente  
insoluble en el aceite de la misma, cuyo aceite es preferible-  
mente un aceite no-volátil, por ejemplo, parafina líquida.

20 Las emulsiones de acuerdo con la invención pueden compren-  
der un ingrediente activo de la fórmula general anterior en com-  
binación con un agente emulsificante y un disolvente orgánico,  
por ejemplo xileno o un disolvente aromático que hierva entre  
80 y 300° C. Puede ser conveniente añadir un aceite mineral o  
25 vegetal no-volátil, por ejemplo parafina líquida, que actúe co-  
mo activador y/o adhesivo. La composición en emulsión de acuer-  
do con la invención puede contener también un humectante. Por  
razones de conveniencia, la composición puede estar constituí-  
da por el ingrediente activo con un disolvente orgánico (o en  
30 solución en el mismo), junto con un emulsificante y, si se de-

243992



sea, un humectante, de tal modo que se forme una emulsión al mezclar la composición con agua. Tales composiciones forman parte también de la presente invención. Las dispersiones y emulsiones acuosas aquí descritas pueden diluirse con agua antes del uso para obtener una concentración final del ingrediente activo comprendida entre los límites de 0,001-10% (peso/volumen), pero la invención no se limita a composiciones que contengan esta concentración del ingrediente activo; las concentraciones de las soluciones que se empleen dependerán de las exigencias de la máquina de rociado que se aplique en cada caso particular.

Las dispersiones del ingrediente activo en las que el vehículo es un diluyente sólido pulverulento forman parte de la presente invención. Tales dispersiones pueden contener hasta 50% (peso/peso) de ingrediente activo.

Hemos encontrado que pueden emplearse los compuestos de la fórmula general anterior en forma de humos y aerosoles. Este método de aplicación es muy conveniente cuando las plantas que se quiere someter a tratamiento para combatir los hongos están situadas en un recinto cerrado, por ejemplo, en un invernadero.

Según esto, nuestra invención comprende también composiciones para la preparación de humos y aerosoles fungicidas que contienen como ingrediente activo un compuesto de la fórmula general anterior.

En las preparaciones de composiciones adecuadas para dispersión como aerosoles que contienen como ingrediente activo compuestos de la fórmula general anterior, el ingrediente activo puede disolverse en un disolvente volátil, tal como acetona. O bien, el ingrediente activo puede disolverse en un disolven-

243992



te aromático de punto de ebullición alto, tal como xileno o un aceite no-volátil, tal como aceite vegetal, junto con un disolvente suplementario que puede ser ciclohexanona o acetona, si se desea. Dichas composiciones se dispersan fácilmente como aerosoles bien sea por medios mecánicos o incorporando en ellas un propulsor volátil, tal como Freon (mezcla de cloro-fluoroderivados de metano y etano).

Las composiciones adecuadas para la producción de humos fungicidas comprenden un compuesto de la fórmula general anterior, junto con una composición susceptible de arder lentamente, de manera que al arder se origine un humo que contenga el ingrediente activo.

Hemos encontrado que las composiciones que contienen como ingrediente activo un compuesto de la fórmula general anterior son particularmente valiosas para combatir los hongos del suelo tales como Botrytis cinerea, Pythium debaryanum y Corticium solani. Así, por ejemplo, un polvo fungicida de acuerdo con la invención puede aplicarse al suelo antes de plantar, plantas tales como la lechuga, y a intervalos regulares, después de plantar, puede aplicarse el polvo sobre las plantas y alrededor de las mismas. Este método de operar proporciona protección a la planta durante toda su vida, ya que el compuesto no es capaz de suprimir la enfermedad una vez que ha penetrado en la planta. Dicho tratamiento previene las condiciones patológicas conocidas con el nombre "moho gris" y "putrefacción fúngica", que son causadas por los hongos antes mencionados. Así, hemos encontrado que el desarrollo de Botrytis cinerea sobre lechuga puede reprimirse aplicando a los bancales de lechuga 2:6-dicloro-4-nitroanilina a razón de 1/16-2 gramos por 0,8361 metros cuadrados. Este tratamiento puede realizarse convenientemente



temente por aplicación de un polvo que contiene el ingrediente activo asociado a un diluyente inerte, por ejemplo, talco. La concentración de ingrediente activo en el polvo no es crítica. Algunos cultivadores prefieren emplear un polvo al 4 % (peso/

5    Peso), que puede aplicarse a razón, de aproximadamente, 0,0017-0,0567 kilogramos por 0,8361 metros cuadrados. Otros prefieren emplear un polvo al 8 % (peso/peso) que puede aplicarse a razón de aproximadamente, 0,0008-0,02835 kilogramos por 0,8361 metros cuadrados de bancal.

10       Las composiciones de la invención pueden emplearse para combatir el hongo Botrytis sobre fresas, el mildiú vellosa (Plasmopara viticola) y el hongo Botrytis sobre las uvas, y el "fuego del tulipán" (Botrytis tulipae) sobre tulipanes.

Así, por ejemplo, una dispersión acuosa que contenga 0,01-0,4 % (peso/peso) de 2:6-dicloro-4-nitroanilina puede rociarse

15    sobre estas plantas, hasta agotamiento, con el fin de combatir los mencionados hongos.

Se ha encontrado también que los polvos fungicidas de acuerdo con la invención son valiosos para combatir la "putrefacción de los almacenes" en los montones de patatas, causada por organismos tales como "Fusarium caeruleum, Phoma foveata y Phythium debaryanum. Así, los polvos de acuerdo con la invención, que contiene como ingrediente activo 2:6-dicloro-4-nitroanilina o 2:4-dicloro-6-nitroanilina, cuando se aplican a las patatas en

20    los montones almacenados, a razón de 0,04536-0,7257 de ingrediente activo, por tonelada de patatas, se ha encontrado que combaten el "hongo del almacenaje".

Las composiciones de la invención pueden contener como ingrediente activo más de un compuesto de la fórmula general indicada arriba. Así, por ejemplo, puede ser conveniente emplear como

30

243 992 15 DIC 6



ingrediente activo una mezcla de dos o más de las sustancias antes mencionadas, poseyendo uno de los componentes una actividad fungicida extraordinariamente alta contra uno de los hongos, y el otro componente, una actividad fungicida elevada contra un  
5 segundo hongo.

Por ejemplo, se ha encontrado que el compuesto 2:6-dicloro-4-nitroanilina posee actividad fungicida muy intensa contra Botrytis cinerea, pero su actividad es menor contra Pythium debaryanum y Corticium solani. Sin embargo, se ha encontrado que  
10 la 2-cloro-4-nitroanilina es extraordinariamente activa contra los dos últimos hongos pero relativamente inactiva contra Botrytis cinerea. Por consiguiente, una composición de acuerdo con la invención que contiene una mezcla de estos dos compuestos como ingrediente activo, posee un espectro fungicida más  
15 amplio y más valioso que una composición que contenga como ingrediente activo uno solo de estos compuestos.

Las composiciones de la invención pueden contener, además de uno o más compuestos de la fórmula general anterior, otros compuestos que se sepa posean propiedades fungicidas, insecticidas o inhibidoras de la germinación.  
20

Los compuestos que se emplean como ingredientes activos en las composiciones de la invención han demostrado poseer actividad fungicida en ensayos realizados de la siguiente manera:

1.- Ensayos de impregnación

25 En este ensayo, se prepararon placas de agar en las que el agar contenía la sustancia a ensayar, a una concentración de 10 partes por millón, introduciendo la sustancia en el agar caliente desde una solución acetónica antes de verter la placa. El centro de cada placa se inoculaba con Botrytis cinerea y se  
30 incubaban las placas. Se medía el tamaño de la colonia diame-





243992

de esporas de Botrytis cinerea y se mantenían a la temperatura ambiente. Se examinaban las fresas a intervalos y se anotaba el número de las que presentaban señales de putrefacción. De una manera análoga, se infectaron artificialmente 20 fresas sin

5 tratar con Botrytis cinerea para proporcionar un control.

Los resultados de dos ensayos se reproducen en la tabla II.

4. "Fuego de tulipán" causado por Botrytis tulipae

En este ensayo, se desarrollaron tulipanes, de las variedades Bartigon y William Pitt, en cajas, a razón de 50 plantas

10 en caja caja. Después de plantar los bulbos en octubre, se mantuvieron las cajas en una armadura fría hasta el mes de febrero siguiente, en cuya época se trasladaron al invernadero.

TABLA I

15	Compuesto	Ensayo de impregnación				Putrefacción húmeda por hongos.	
		10 p.p.m.	5 p.p.m.	2,5 p.p.m.	1 p.p.m.	F.D.	C.S.
	2:4-dicloro-6-nitroanilina	100	98	83	44	4	0
20	2:6-dicloro-4-nitroanilina	100	86	71	42	2	0
	2:4:6-tricloro-3-nitroanilina	92	82	68	29	6	65
25	6-bromo-4-cloro-2-nitroanilina	-	84	72	52	0	100
	6-cloro-2:4-dinitroanilina	86	79	42	-	100	30
	2-bromo-6-cloro-4-nitroanilina	100	98	77	47	37	29
30	4-bromo-6-cloro-2-nitroanilina	-	80	63	-	5	65
	4:6-dicloro-N-metil-2-nitroanilina	-	82	58	37	38	100



TABLA I 243992

	Compuesto	Ensayo de impregnación				Putrefacción húmeda por hongos.	
		10 p.p.m.	5 p.p.m.	2,5 p.p.m.	1 p.p.m.	P.D.	C.S.
5	2:6-dicloro-N-metil-4-nitro-anilina	-	81	58	40	83	100
10	2:6-dicloro-N:N-dimetil-4-nitro-anilina	-	68	17	-	0	100
	4-cloro-2-nitro-anilina	-	52	4	-	100	100
	4-cloro-2-nitro-acetanilida	-	14	-	-	100	71
15	2-metil-4-nitro-anilina	10	-	-	-	100	32
	2-metoxi-4-nitro-anilina	13	-	-	-	100	27
20	4-metoxi-2-nitro-anilina	23	-	-	-	100	0
	4-metoxi-2-nitro-acetanilida	12	-	-	-	100	0
	2-bromo-4-nitro-anilina	71	47	-	-	100	0
25	4-bromo-2-nitro-anilina	-	24	-	-	100	100
	2-cloro-N:N-dimetil-4-nitroanilina	-	16	-	-	30	100
30	2-cloro-4-nitro-anilina	-	16	-	-	92	100
	2-cloro-N-metil-4-nitroanilina	-	37	-	-	28	100
	4-metil-2-nitro-anilina	-	5	-	-	46	71
35	4-metil-2-nitro-acetanilida	-	50	-	-	62	0
	6-cloro-2-metil-4-nitroanilina	67	45	-	-	68	0
40	6-cloro-2-metoxi-4-nitroanilina	-	23	-	-	46	29



TABLA I 243 992

Compuesto	Ensayo de impregnación				Putrefacción húmeda por hongos.	
	10 p.p.m.	5 p.p.m.	2,5 p.p.m.	1 p.p.m.	P.D.	C.S.
5 4-cloro-N-metil-2-nitroanilina	-	33	-	-	40	68
10 4-cloro-N,N-dimetil-2-nitroanilina	-	21	-	-	66	20
2:4-dinitroanilina	-	20	-	-	100	66
2:4:6-trinitroanilina	100	55	24	-	100	0
15 2:6-dibromo-4-nitroanilina	100	78	49	-	1	1
2:6-diiodo-4-nitroanilina	64	52	39	-	1	0

TABLA II

Ensayo Nº.	Tratamiento concentración de 2:6-dicloro-4-nitroanilina (% en peso)	Nº. de fresas que se pudren x días después del tratamiento.				
		x = 3	x = 4	x = 6	x = 7	x = 8
25 1	0.1	0	1	2	-	-
	Control	4	9	10	-	-
2	0.1	0	-	-	1	1
	0.05	1	-	-	2	3
	Control	4	-	-	8	8

30 ( un guión indica que no se hizo examen).

Al cabo de 24 días de haber sido trasladados al invernadero, los tulipanes se rociaron hasta agotamiento con suspensiones acuosas de los compuestos que se examinaban, utilizando tres ca-



243 992

jas por cada tratamiento separado y dejando tres cajas de control sin tratamiento. Posteriormente, los tulipanes se rociaron de nuevo con suspensiones acuosas análogas al cabo de 37,50 y 64 días después de haber sido llevados al invernadero. A intervalos, se examinaban los tulipanes en lo referente a las señales de "fuego de tulipán" y se anotaba el número de flores. Finalmente, cuando había terminado el florecimiento, se levantaban los bulbos y se anotaba el número de bulbos infectados con Botrytis tulipae.

10 Se registraba el grado de infección "fuego de tulipán" utilizando un método de puntuación arbitrario en el que se daba a las cajas una puntuación, tomando como base la siguiente escala:

4.- Hojas severamente manchadas, con lesiones de esporas brotando por todas las hojas.

15 3.- Hojas bastante manchadas, con lesión ocasional de esporas.

2.- Manchado moderado de las hojas.

1.- Manchado ligero de las hojas.

1/2.- Manchado muy ligero de las hojas.

20 0.- Sin manchas; hojas absolutamente limpias.

Las puntuaciones dadas a cada una de las cajas de tulipanes para cada tratamiento aplicado a tres cajas, se sumaban, dando una puntuación total.

25 Esta puntuación total constituye una medida del grado de infección de cada serie de tres cajas de plantas y es la cifra que se indica en las columnas encabezadas con "grado de enfermedad" en la tabla III.

### 5 Botrytis cinerea sobre lechuga

30 Se ha demostrado la eficacia de la 2:6-dicloro-4-nitroanilina para combatir Botrytis cinerea en un ensayo realizado del mo-

243 992



do siguiente.

Se plantaron lechugas el día 21 de octubre en parcelas al azar en una "luz holandesa fría", a razón de 35 plantas por parcela. Se utilizaron cuatro parcelas para cada tratamiento, del modo siguiente:

Tratamiento 1. Inmediatamente antes de plantar las lechugas, se espolvoreaba el suelo a razón de 0,014 kilogramos/0,8361 metros cuadrados con un polvo que contenía 1 % (peso/peso) de 2:6-dicloro-4-nitroanilina.

TABLA III

Tratamiento	Concentración de dispersión acuosa empleada. % en peso	Grado de enfermedad 57 días después de trasladar las plantas al invernadero.	
		Bartigon	William Pitt
2:4-dicloro-6-nitroanilina	0.2	1	3 1/2
2:6-dicloro-4-nitroanilina	0.2	0	2 1/2
Control	-	4 1/2	5

Tratamiento	Grado de enfermedad 71 días después de trasladar las plantas al invernadero		Nº. total de flores 84 días después de trasladar las plantas al invernadero.		% de infección de bulbos arrancados.	
	Bartigon	William Pitt	Bartigon	William Pitt	Bartigon	William Pitt
2:4-dicloro-6-nitroanilina	1/2	1	99	89	19	50
2:6-dicloro-4-nitroanilina	0	1	92	81	19	25
Control	6	6	81	74	12	62

Tratamiento 2. Como el tratamiento 1, pero empleando un polvo al 2 % (peso/peso).

243992



Tratamiento 3. Como el tratamiento 1, empleando un polvo al 4 % (peso/peso).

Tratamiento 4. El suelo no se trató antes de plantar las lechugas. Los bancales de lechugas se trataron a razón de 0,007 kilogramos/0,8361 metros cuadrados con un polvo que contenía 1 % (peso/peso) de 2:6-dicloro-4-nitroanilina, en los días 6 de noviembre, 5 de diciembre y 7 de enero.

Tratamiento 5. Como el tratamiento 4, utilizando un polvo al 2 % (peso/peso).

Tratamiento 6. Como el tratamiento 5, usando un polvo al 4 % (peso/peso).

Tratamiento 7. Sin tratamiento. Control.

En la tabla 4 se indica el efecto de los tratamientos sobre lechugas según se apreció anotando el número de plantas supervivientes el 10 de febrero y el número de lechugas vendibles el 4 de marzo.

TABLA IV

Tratamiento	% de supervivencia de lechugas el 10 de febrero	% de lechugas vendibles. 4 de marzo
1	62	29
2	73	38
3	92	63
4	90	63
5	96	88
6	99	94
7	68	34

6. Putrefacción del almacenaje de la patata

Se hicieron montones de patatas en el almacén conteniendo



243992

cada uno 90,8 kg. y los montones se sometieron a los siguientes tratamientos.

Tratamiento 1. Polvo que contenía 2 % de 2:6-dicloro-4-nitroanilina (peso/peso).

5 Tratamiento 2. Polvo que contenía 4 % de 2:6)dicloro-4-nitroanilina (peso/peso).

Tratamiento 3. Polvo que contenía 2 % de 2:4-dicloro-6-nitroanilina (peso/peso).

10 Tratamiento 4. Polvo que contenía 4 % de 2:4-dicloro-6-nitroanilina (peso/peso).

Tratamiento 5. Control. Sin tratamiento.

Los polvos se aplicaron a las patatas mientras se hacían los montones, a razón de 4,536 kilogramos/tonelada. Se examinaban los montones a intervalos y al terminar el tiempo de almacenaje, observando la cantidad de putrefacción en cada montón. Los resultados obtenidos se indican en la tabla V.

TABLA V

Tratamiento	Putrefacción %
1	9.4
2	9.7
3	15.6
4	12.9
5	36

20

25

Los siguientes ejemplos, no-limitativos, ilustran la invención.

Ejemplo 1.

En la preparación de un polvo dispersable, se mezclan íntimamente 20 partes en peso de 2:6-dicloro-4-nitroanilina con 8 par-

243992



tes en peso de Belloid T.D. (condensado de formaldehído y un alquil-aril sulfonato) y 72 partes en peso de caolín. Esta composición puede añadirse al agua formando una dispersión adecuada para uso hortícola.

5 Ejemplo 2.

En la preparación de un polvo fungicida, se mezclan íntimamente 4 partes en peso de 2:6-dicloro-4-nitroanilina con 96 partes en peso de caolín.

Ejemplo 3.

10 En la preparación de un polvo dispersable, se mezclan íntimamente 25 partes en peso de 2:6-dicloro-4-nitroanilina con 5 partes en peso de lejía sulfútica, 8,5 partes en peso de Nansa S (sal sódica de un ácido alquilarilsulfónico) y 61,5 partes en peso de caolín. Esta composición puede añadirse al agua formando una dispersión adecuada para uso hortícola.

Ejemplo 4.

20 En la preparación de un polvo fungicida, se mezclan íntimamente 4 partes en peso de 2:6-dicloro-4-nitroanilina con una parte en peso de estearato magnésico, 58 partes en peso de caolín y 37 partes en peso de yeso.

Ejemplo 5.

25 En la preparación de un polvo dispersable, se mezclan íntimamente 50 partes en peso de 2:6-dicloro-4-nitroanilina con 10 partes en peso de lejía sulfútica, 17 partes en peso de Nansa S y 23 partes en peso de caolín. Esta composición puede añadirse al agua formando una dispersión adecuada para uso hortícola.

Ejemplo 6.

30 En la preparación de un polvo fungicida, se mezclan íntimamente 3 partes en peso de 2:6-dicloro-4-nitroanilina y una par-



243992

te en peso de 2-cloro-4-nitroanilina con 96 partes en peso de cao-  
lín.

Pueden prepararse composiciones análogas a las descritas  
en los ejemplos 1, 2, 3, 4, 5 y 6 en las que el ingrediente ac-  
5 tivo específicamente mencionado se sustituye por uno o más de  
los compuestos reseñados en la lista anterior.

Ejemplo 7

En la preparación de una composición adecuada para dilu-  
ción con agua para producir una emulsión estable, se disuelve  
10 una cantidad suficiente de 2:4-dicloro-6-nitroanilina en una mez-  
cla de 10 partes en volumen de Ethylan S.E. (agente emulsifican-  
te registrado que es una mezcla de dietanolamina laurica y un  
condensado polietilen-óxido de octil-fenol) y 90 partes en vo-  
lumen de tolueno para obtener una solución que contiene 5 % de  
15 ingrediente activo (peso/volumen).

Pueden prepararse composiciones análogas en las que 2:4-  
dicloro-6-nitroanilina está sustituida por uno de los siguien-  
tes compuestos:

2:4:6-tricloro-3-nitroanilina

20 4-metil-2-nitroacetanilida

4-cloro-2-nitroacetanilida

6-bromo-4-cloro-2-nitroanilina

4-bromo-6-cloro-2-nitroanilina

4-cloro-N-metil-2-nitroanilina

25 2-cloro-N:N-dimetil-4-nitroanilina

4:6-dicloro-N-metil-2-nitroanilina

4-cloro-N:N-dimetil-2-nitroanilina

2:6-dicloro-N-metil-4-nitroanilina

2:6-dicloro-N:N-dimetil-4-nitroanilina

30 Ejemplo 8

En la preparación de una composición adecuada para disper-

2 43 992



sión como aerosol, se disuelve una cantidad suficiente de 2:6-dicloro-4-nitroanilina en acetona para obtener una solución que contiene 3 % de ingrediente activo (peso/volumen).

5 Pueden prepararse composiciones análogas en las que se sustituye la 2:6-dicloro-4-nitroanilina por cualquiera de los siguientes compuestos:

- 2:4:6-tricloro-3-nitroanilina
- 4-metil-2-nitroanilina
- 4-metil-2-nitroacetanilida
- 1 0 4-cloro-2-nitroanilina
- 4-cloro-2-nitroacetanilida
- 6-bromo-4-cloro-2-nitroanilina
- 2-metil-4-nitroanilina
- 2-metoxi-4-nitroanilina
- 15 4-metoxi-2-nitroacetanilida
- 6-cloro-2:4-dinitroanilina
- 2-bromo-4-nitroanilina
- 6-cloro-2-metoxi-4-nitroanilina
- 4-bromo-2-nitroanilina
- 20 4-bromo-6-cloro-2-nitroanilina
- 4-cloro-N-metil-2-nitroanilina
- 2-cloro-N:N-dimetil-4-nitroanilina
- 4:6-dicloro-N-metil-2-nitroanilina
- 2-cloro-4-nitroanilina
- 25 2-cloro-N-metil-4-nitroanilina
- 4-cloro-N:N-dimetil-2-nitroanilina
- 2:6-dicloro-N-metil-4-nitroanilina
- 2:6-dicloro-N:N-dimetil-4-nitroanilina

30 Estas composiciones se dispersan fácilmente como aerosoles por medios mecánicos, por ejemplo, empleando una pistola de

243 992

243 992



1958

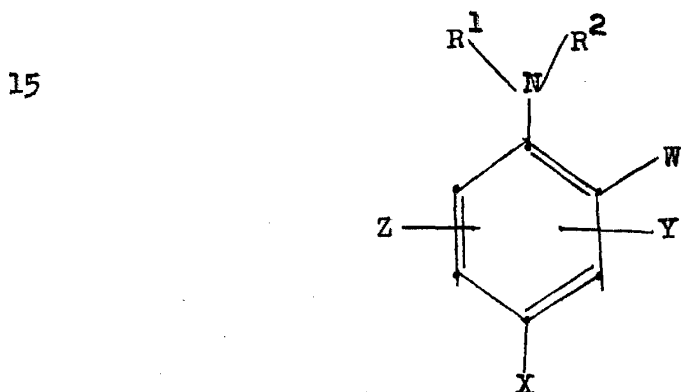
rociar pintura.

Esta solicitud, que corresponde a las presentadas en la Gran Bretaña, el 17 de Septiembre de 1957, bajo el Número 29254/57 y el 12 de Junio de 1958, bajo el Número 18821/58, se  
5 acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto Ley sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

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

1º. Un método para la preparación de composiciones fungicidas que comprende mezclar un diluyente o vehículo con un compuesto de la fórmula general



20 donde R<sup>1</sup> representa un átomo de hidrógeno o un radical acilo o alquilo bajo, R<sup>2</sup> representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo bajo, W y X representan grupos halógeno o nitro, alquilo o alcoxilo, e Y y Z representan grupos nitro, halógeno o hidrógeno, con tal de que, por lo menos 1 y no más de tres de W, X, Y y Z representen un grupo nitro.

25 2º. Un método según se reivindica en la reivindicación 1, en el que el diluyente o vehículo comprende un agente de dispersión y/o un agente de suspensión.

243992



3º. Un método según se reivindica en la reivindicación 2, en el que el diluyente o vehículo comprende también agua.

4º. Un método según se reivindica en la reivindicación 3, en el que el diluyente o vehículo comprende también un disolvente orgánico miscible con agua.

5º. Un método según se reivindica en la reivindicación 1, en el que el diluyente o vehículo comprende un agente de dispersión y/o de suspensión, un agente emulsificante, un aceite no-volátil y agua.

6º. Un método según se reivindica en la reivindicación 1, en el que el diluyente o vehículo comprende un agente emulsificante y un disolvente orgánico.

7º. Un método según se reivindica en la reivindicación 6, en el que el diluyente o vehículo comprende también agua.

8º. Un método según se reivindica en las reivindicaciones 6 ó 7, en el que el diluyente o vehículo comprende también un agente humectante.

9º. Un método según se reivindica en la reivindicación 1, en el que el vehículo es un diluyente sólido pulverulento inerte.

10º. Un método según se reivindica en la reivindicación 1, en el que el diluyente comprende un disolvente volátil.

11º. Un método según se reivindica en la reivindicación 1, en el que el diluyente comprende un disolvente aromático de alto punto de ebullición o un aceite no-volátil.

12º. Un método según se reivindica en la reivindicación 11, en el que el diluyente o vehículo comprenden también un disolvente suplementario.

13º. Un método según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, en el que el diluyente o vehículo com-

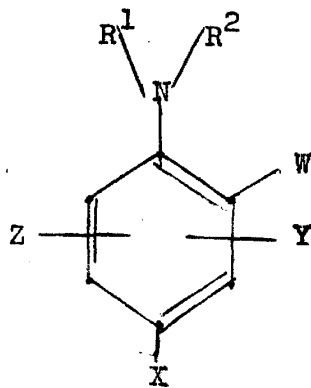


2 4 3 9 9 2

prenden también un propulsor volátil.

14°. Un método según se reivindica en la reivindicación 1, en el que el diluyente o vehículo comprende una composición de combustión lenta inflamable.

5 15°. Un método para prevenir o combatir el desarrollo de hongos sobre una cosecha, caracterizado porque el suelo y/o la cosecha se tratan con una composición que comprende como ingrediente activo un compuesto de la fórmula general:



15 en la que R<sup>1</sup> representa un átomo de hidrógeno o un radical acilo o alquilo bajo, R<sup>2</sup> representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo bajo, W y X representan grupos halógeno o nitro, alquilo o alcoxilo, e Y y Z representan grupos nitro, halógeno o hidrógeno, con tal de que por lo menos uno y no más de tres de W, X, Y y Z representen un grupo nitro.

20 16°. Un método según se reivindica en la reivindicación 15, caracterizado porque la composición contiene uno o más de los siguientes compuestos:

2:4-dicloro-6-nitroanilina

2:6-dicloro-4-nitroanilina

25 2:4:6-tricloro-3-nitroanilina

6-bromo-4-cloro-2-nitroanilina

6-cloro-2:4-dinitroanilina

2-bromo-6-cloro-4-nitroanilina

4-bromo-6-cloro-2-nitroanilina

243 992

15010



- 4:6-dicloro-N-metil-2-nitroanilina  
2:6-dicloro-N-metil-4-nitroanilina  
2:6-dicloro-N:N-dimetil-4-nitroanilina  
4-cloro-2-nitroanilina  
5 4-cloro-2-nitroacetanilida  
2-metil-4-nitroanilina  
2-metoxi-4-nitroanilina  
4-metoxi-2-nitroanilina  
4-metoxi-2-nitroacetanilida  
10 2-bromo-4-nitroanilina  
4-bromo-2-nitroanilina  
2-cloro-N:N-dimetil-4-nitroanilina  
2-cloro-4-nitroanilina  
2-cloro-N-metil-4-nitroanilina  
15 4-metil-2-nitroanilina  
4-metil-2-nitroacetanilida  
6-cloro-2-metil-4-nitroanilina  
6-cloro-2-metoxi-4-nitroanilina  
4-cloro-N-metil-2-nitroanilina  
20 4-cloro-N:N-dimetil-2-nitroanilina  
2:4-dinitroanilina  
2:4:6-trinitroanilina  
2:6-dibromo-4-nitroanilina  
2:6-diiodo-4-nitroanilina

25 17°. Un método según se reivindica en la reivindicación 15 ó la 16, caracterizado porque la composición está en forma de una dispersión y comprende el ingrediente activo junto con un agente de dispersión y/o de suspensión en medio acuoso.

30 17°. Un método según se reivindica en la reivindicación 15 ó la 16, caracterizado porque la composición está en forma

243 892

150



de una suspensión del ingrediente activo en una emulsión de aceite acuosa y comprende el ingrediente activo junto con un agente de dispersión y/o de suspensión, un emulsificante, un aceite no-volátil y agua.

5           19°. Un método según se reivindica en la reivindicación 15 ó la 16, caracterizado porque la composición está en forma de una emulsión y comprende el ingrediente activo junto con un emulsificante y un disolvente orgánico en medio acuoso.

10           20°. Un método según se reivindica en la reivindicación 15 ó la 16, caracterizado porque la composición está en forma de un polvo y comprende el ingrediente activo junto con un diluyente sólido pulverulento inerte.

15           21°. Un método según se reivindica en la reivindicación 15 ó la 16, caracterizado porque la composición está en una forma adecuada para dispersión como aerosol y comprende el ingrediente activo disuelto en un disolvente volátil.

20           22°. Un método según se reivindica en la reivindicación 15 ó la 16, caracterizado porque la composición está en forma adecuada para dispersión como aerosol y comprende el ingrediente activo disuelto en un disolvente aromático de punto de ebullición alto o un aceite no-volátil.

25           23°. Un método según se reivindica en la reivindicación 15 ó la 16, caracterizado porque la composición está en una forma adecuada para la producción de un humo fungicida y comprende el ingrediente activo junto con una composición de combustión lenta inflamable de manera que se origina un humo que contiene el ingrediente activo, al arder.

30           24°. Un método según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 15 a 23, caracterizado porque se combate el desarrollo de Botrytis cinerea sobre lechuga tratando la lechuga y/o el bancal de lechuga con una composición que contiene como ingrediente activo 2:6-dicloro-4-nitroanilina.



243992

25°. Un método según se reivindica en la reivindicación 24, caracterizado porque se utilizan 1/16-2 gramos de 2:6-dicloro-4-nitroanilina por 0,8361 metros cuadrados de bancal de lechuga.

5 26°. Un método según se reivindica en la reivindicación 24 ó la 25, caracterizado porque la composición está en forma de un polvo fungicida y comprende 2:6-dicloro-4-nitroanilina junto con un diluyente pulverulento sólido inerte.

10 27°. Un método según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 15 a 23, caracterizado porque se combate el desarrollo de la putrefacción Botrytis sobre cosechas tales como fresas y uvas,

15 28°. Un método según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 15 a 23, caracterizado porque se combate el desarrollo de mildiú vellosa (Plasmopara viticola) sobre uvas.

29°. Un método según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 15 a 23, caracterizado porque se combate el desarrollo de Botrytis tulipae sobre tulipanes.

20 30°. Un método según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 27 a 29, caracterizado porque la composición está en forma de una dispersión acuosa que contiene de 0,01 a 0,4% de 2:6-dicloro-4-nitroanilina (peso/peso).

25 31°. Un método según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 15 a 23, caracterizado porque se combate la putrefacción del almacenaje en montones de patata causada por Fusarium caeruleum, Phoma foveata y Pythium debaryanum.

30 32°. Un método según se reivindica en la reivindicación 31, caracterizado porque la composición está en forma de un polvo fungicida que contiene como ingrediente activo 2:6-dicloro-4-nitroanilina junto con un diluyente sólido pulverulento inerte.

243 592



33°. Un método según se reivindica en la reivindicación 31, caracterizado porque la composición está en forma de un polvo fungicida que contiene como ingrediente activo 2:4-dicloro-6-nitroanilina junto con un diluyente sólido pulverulento inerte.

34°. Un método según se reivindica en la reivindicación 32 o la 33, caracterizado porque el polvo fungicida se aplica a razón de 0,045 kilogramos-0,725 kilogramos de ingrediente activo por toneladas de patatas.

35°. Método para la preparación de composiciones fungicidas.

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

Esta Memoria consta de veintisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

15 DIC. 1958

P. A.

Alberto de Elizaburu  
Por Poder.

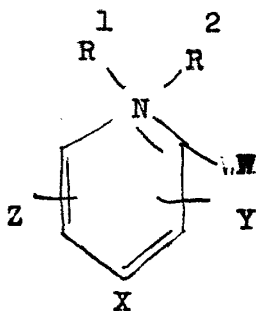
M/L/L.



- 6 SEP 1952

NOTA

1º.- Una composición fungicida que comprende un compuesto de la fórmula general



donde <sup>1</sup>R representa un átomo de hidrógeno o un radical a cilo o alcoholo inferior, <sup>2</sup>R representa un átomo de hidrógeno o un radical alcoholo inferior, W y X representan alógeno o grupos nitro, alcoholo o alcocchilo e Y y Z representan hidrógeno, alógeno o grupos nitro, siempre que por lo menos uno y no mas de tres de W, X, Y, y Z represente un grupo nitro, junto con un diluyente o vehículo.

2º.- Una composición segun se reivindica en el punto 1, que tiene la forma de polvo dispersión o emulsión.

3º.- Una composición segun se reivindica en el punto 1, en la cual el dilueynte o vehiculo comprende un agente dispersante y/o de suspensión tal que se forme una dispersión cuando la mezcla es añadida a agua.

4º.- Una composición segun se reivindica en el punto 3, y que comprende tambien un disolvente órganido visible con agua.

5º.- Una composición segun se reivindica en el punto, 1 en forma de dispersión, conteniendo la composición un agente dispersante y/o de suspensión, un agente emulsificante, un aceite no volatil y agua.

6º.- Una composición segun se reivindica en el punto 1, que contiene el ingrediente activo junto con un agente emulsifi-



ficante y un disolvente orgánico tal que se forme una emulsión cuando la mezcla se añade a agua.

7º.- Una composición según se reivindica en el punto 6, y que comprende también un agente humectante.

8º.- Una composición según se reivindica en el punto 1, en la cual el vehículo es un diluyente sólido pulverulento inerte.

9º.- Una composición según se reivindica en el punto 1, y adecuada para su dispersión como aerosol en la cual el diluyente comprende un disolvente volátil.

10º.- Una composición según se reivindica en el punto 1, y adecuada para su dispersión como aerosol, en la cual el diluyente comprende un disolvente aromático de elevado punto de ebullición o un aceite no volátil.

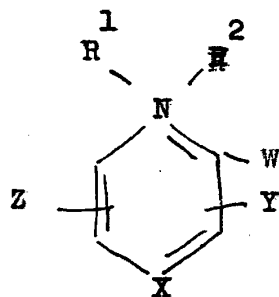
11º.- Una composición según se reivindica en el punto 10, y que comprende también un disolvente suplementario.

12º.- Una composición según se reivindica en cualquiera de los puntos 9 a 11, y que comprende también un propulsor volátil.

13º.- Una composición según se reivindica en el punto 1, y que comprende el ingrediente activo junto con una composición capaz de arder lentamente tal como un humo que contiene el ingrediente activo y que es generado en la inmersión

14º.- Una composición según se reivindica en el punto 1, esencialmente como se describirán en los ejemplos de la Memoria

15º.- Un método de impedir o reprimir el crecimiento de hongo en una cosecha, caracterizado porque el suelo y/o la cosecha se tratan con una composición que contiene como ingrediente activo un compuesto de la fórmula general



donde  $R^1$  representa un átomo de hidrógeno o un radical acilo o alcoholo inferior,  $R^2$  representa un átomo de hidrógeno o un radical alcoholo inferior, W y X representan halógeno o grupos nitro, alcoholo o alcoholo e Y y Z representan hidrógeno, halógeno o grupos nitro, con tal de que por lo menos uno y no mas de tres de W X, Y y Z represente un grupo nitro.

162.- Un método según se reivindica en el punto 15, caracterizado porque la composición contiene uno o mas de los compuestos siguientes:

- 2,4-dicloro-6-nitroalidina
- 2,6-dicloro-4-nitroanilina
- 2,4,6-tricloro-3-nitroanilina
- 6-bromo-4-cloro-2-nitroanilina
- 6-cloro-2,4-dinitroanilina
- 2-bromo-6-cloro-4-nitroanilina
- 2-bromo-6-cloro-4-nitroanilina
- 4-bromo-6-cloro-2-nitroanilina
- 4,6-dicloro-N-metil-2-nitroanilina
- 2,6-dicloro-N-metil-4-nitroanilina
- 2,6-dicloro-N,N-dimetil-4-nitroanilina
- 4-cloro-2-nitroanilina
- 4-cloro-2-nitroacetanilida
- 2-metil-4-nitroanilina
- 2-metoxi-4-nitroanilina
- 4-metoxi-2-nitroanilina
- 4-metoxi-2-nitroacetanilida
- 2-bromo-4-nitroanilina



4-bromo-2-nitroanilina  
2-cloro-N,N-dimetil-3-nitroanilina  
2-cloro-4-nitroanilina  
2-cloro-N-metil-4-nitroanilina  
4-metil-2-nitroanilina  
4-metil-2-nitroacetanilida  
6-cloro-2-metil-4-nitroanilina  
6-cloro-2-metosi-4-nitroanilina  
4-cloro-N-metil-2-nitroanilina  
4-cloro-N,N-dimetil-2-nitroanilina  
2,4-dinitroanilina  
2,4,6-trinitroanilina  
2,6-dibromo-4-nitroanilina  
2,6-diniodo-4-nitroanilina

17º.- Un método según se reivindica en los puntos 15 o 16 caracterizado porque la composición tiene la forma de una dispersión y comprende el ingrediente activo junto con un agente de dispersión y/o de suspensión en medio acuoso

18º.- Un método según se reivindica en los puntos 15 o 16 caracterizado porque la composición tiene la forma de una suspensión del ingrediente activo en una emulsión de aceite acuosa y comprende el ingrediente activo junto con un agente de dispersión y/o de suspensión con un agente emulsificante, un aceite no volátil y agua.

19º.- Un método según se reivindica en los puntos 15 o 16 caracterizado porque la composición tiene la forma de una emulsión y comprende el ingrediente activo junto con un agente emulsificante y un disolvente orgánico en un medio acuoso.

20.- Un método según se reivindica en los puntos 15 o 16 caracterizado porque la composición tiene la forma de polvo y comprende el ingrediente activo junto con un diluyente sólido pulverulento inerte.



21º.- Un método según se reivindican en los puntos 15 o 16 caracterizado porque la composición tiene forma adecuada para dispersión como aerosol y comprende el ingrediente activo disuelto en un ingrediente volátil.

22º.- Un método según se reivindica en los puntos 15 o 16, caracterizado porque la composición tiene una forma adecuada para dispersión como aerosol y comprende el ingrediente activo disuelto en un disolvente aromático de elevado punto de ebullición o un aceite no volátil.

23º.- Un método según se reivindica en los puntos 15 o 16 caracterizado porque la composición tiene forma adecuada para la generación de un humo fungicida y comprende el ingrediente activo junto con una composición capaz de arder lentamente tal que se genere al encender un humo que contenga el ingrediente activo.

24º.- Un método según se reivindica en cualquiera de los puntos 15 a 23, caracterizado porque el desarrollo de *Botrytis cinerea* sobre la lechuga es reprimido tratando la lechuga y/o y el bancal de lechugas con una composición que comprende como ingrediente activo 2,6-dicloro-4-nitroanilina.

25º.- Un método según se reivindica en el punto 24 caracterizado porque se usan 1/16 a 2gms de 2,6-dicloro-4-nitroanilina por metro cuadrado de bancal de lechugas.

26º.- Un método según se reivindica en los puntos 24 y 25 caracterizado porque la composición tiene la forma de un polvo fungicida y comprende 2,6-dicloro-4-nitroanilina junto con un diluyente pulverulento sólido e inerte.

27º.- Un método según se reivindica en los puntos 15 a 23, caracterizado porque se suprime el desarrollo de mildiu (*Plasmopara viticola*) sobre uvas.

28º.- Un método según se reivindica en cualquiera de los puntos 15 a 23 caracterizado porque se suprime el desarrollo



de *Botrydis tulipae* sobre tulipanes.

32.- Un metodo segun se reivindica en el punto 29, caracterizado porque la composición tiene la forma de una dispersion acuosa que contiene 0,01-0,4% p/p de 2,6-dicloro-4-nitroanilina.

31.- Un metodo segun se reivindica en cualquiera de los puntos 15 a 23, caracterizado porque se reprime los daños en la patata almacenada por putrefacción causada por *Fusarium caeruleum*, *Phoma foveata* y *Pythium deparyanum*.

32.- Un metodo segun se reivindica en el punto 31, caracterizado porque la composición tiene la forma de un polvo fungicida que contiene como ingrediente activo 2,6-dicloro-4-nitroanilina junto con un diluyente solido pulverulento inerte.

33.- Un metodo segun se reivindica en el punto 31, caracterizado porque la composición tiene la forma de polvo fungicida que contiene como ingrediente activo 2,4-dicloro-6-nitroanilina junto con un diluyente solido pulverulento inerte.

34.- Un metodo segun se reivindica en los puntos 32 y 33, caracterizado porque el polvo fungicida se aplica en la proporción de 0,05-0,9 kgm de ingrediente activo por tonelada de patata.

Madrid,

6 SEP 1936