

- 9 MAR. 1953

P.- 23.681  
P 3044 Sp



282921

282921

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

por:

" MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE  
COMPOSICIONES QUE TIENEN PROPIEDADES NEMA-  
TOCIDAS "

-----  
La invención se refiere a nuevas composi-  
ciones que tienen propiedades nematocidas y a un método  
para combatir nemátodos.

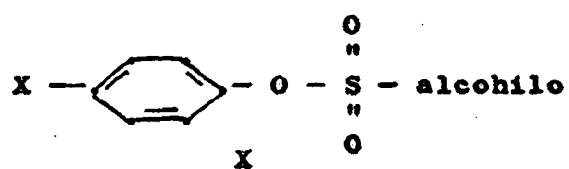
Se ha encontrado que los esteres 2,4-diha-  
lofenílicos de los ácidos alcano-sulfónicos que contienen  
5 de 1 a 10 átomos de carbono en el grupo alcohol, son ex-  
celentes nematocidas que tienen una alta actividad nemato-  
cida inicial, la cual se mantiene durante largos períodos  
de tiempo. Se ha encontrado además que estos compuestos  
10 son esencialmente no fitotóxicos para las plantas vivas,



282921

incluyendo sus semillas, en las dosis eficaces nematocídicamente, de tal manera que los compuestos se pueden utilizar para reprimir los nemátodos del suelo en el que crecen las plantas, o pueden utilizarse para destruir nemátodos del suelo y de las plantas inmediatamente, o poco después, de plantadas en el suelo, sin el riesgo de dañar las plantas con el nematocida.

Por lo tanto, la invención se refiere a composiciones que tienen propiedades nematocidas, que comprenden como ingrediente activo un compuesto que tiene la fórmula



en la que X representa un átomo de halógeno y alcoholo representa un grupo alcoholo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono. El grupo alcoholo puede ser configuración de cadena recta o de cadena ramificada.

La invención se refiere también a un método para combatir nemátodos, en el que los nemátodos se someten a la acción de un compuesto que tiene la fórmula arriba indicada. Ejemplos de compuestos adecuados son metanosulfonato de 2,4-diclorofenilo, metanosulfonato de 2,4-dibromofenilo, etanosulfonato de 2,4-diclorofenilo, 1-propanosulfonato de 2,4-diclorofenilo, 2-propanosulfonato de 2,4-diclorofenilo, 1-butanosulfonato de 2,4-diclorofenilo, etanosulfonato de 2,4-dibromofenilo, 1-pentanosulfonato de 2,4-diclorofenilo, 1-hexanosulfonato de 2,4-dibromofenilo, metanosulfonato de 2-cloro-4-fluorofenilo, metanosulfonato

282921



de 2-fluoro-4-clorofenilo, metanosulfonato de 2,4-difluorofenilo, metanosulfonato de 2-bromo-4-iodofenilo, metanosulfonato de 2,4-di-iodofenilo, metanosulfonato de 2-cloro-4-bromofenilo y metanosulfonato de 2-bromo-4-clorofenilo.

5 Los compuestos preferidos son los que tienen la fórmula arriba indicada, en la que cada X representa un átomo de bromo o cloro, teniendo de éstos la mayor actividad nematocídica, aquéllos en los que ambos átomos de halógeno X son átomos de cloro, y el grupo alcohilo contiene de 1 a  
10 4 átomos de carbono, siendo especialmente útil el metanosulfonato de 2,4-diclorofenilo.

Se ha encontrado que los alcanosulfonatos de 2,4-dihalofenilo mencionados arriba, son eficaces destructores de los nemátodos que viven en el suelo, es decir,  
15 los helmintos no segmentados de la clase Nematoda, los cuales habitan usualmente en el suelo y se alimentan de las raíces de las plantas que crecen en él. Están incluidos los nemátodos que forman quistes, del género Heterodera, los nemátodos de las raíces de los tocones, del género Trichodorus, los nemátodos de los bulbos y tallos, del género Ditylenchus, los nemátodos dorados (Heterodera rostochiensis),  
20 los conocidos nemátodos de las raíces, del género Meloidogyne, los nemátodos que lesionan las raíces, del género Pratylenchus, los nemátodos de los frutos cítricos, del género Tylenchulus, los nemátodos provistos de aguijón, del  
25 género Belonolaimus, y los nemátodos parásitos de las plantas, de géneros tales como el Nacobus y el Radopholus.

Los alcanosulfonatos de 2,4-dihalofenilo se emplean para la destrucción de nemátodos del suelo, diseminando estos compuestos en el suelo infestado de nemátodos.  
30

282921 - 9



Juzgando por el trabajo experimental que ha sido efectuado, las concentraciones nematocídicamente eficaces de los compuestos en el suelo, están dentro del margen de 1 a 50 p.p.m., sobre una base en peso basada en el peso del suelo secado al aire, abarcando la dosis usual desde 4 a 20 p.p.m. sobre la misma base. En la práctica, la dosis eficaz, asciende, por lo general, de 2'2 a 11 kg del compuesto por Ha de terreno, dependiendo de la profundidad del suelo a tratar, que puede ser de hasta 15 ó 20 ó incluso 30'5 cm, según las especies particulares de plantas y nemátodos. Generalmente, se prefieren dosis de 9 a 44 kg del compuesto por Ha de terreno.

Los alcanosulfonatos de 2,4-dihalofenilo son, en general, sólidos a las temperaturas ambientes ordinarias. Se pueden aplicar solos al suelo, como mediante molienda de los sulfonatos sólidos, mezclando después el polvo resultante con el suelo a tratar. Alternativamente, los sulfonatos pueden ser aplicados y mezclados con el suelo en forma de solución, o como una composición que contiene, además del alcanosulfonato de 2,4-dihalofenilo, un material portador líquido inerte y un agente emulsificante, o un material portador sólido y/o un agente emulsificante.

Los alcanosulfonatos de 2,4-dihalofenilo no son muy solubles en agua, de tal manera que el agua no es un disolvente adecuado. Sin embargo, mediante el uso de agentes dispersantes y emulsificantes adecuados, los sulfonatos pueden ser emulsificados o dispersados en agua, aplicándose la emulsión al suelo a tratar para obtener una represión efectiva de los nemátodos en él. Para esta finalidad se pueden utilizar cualesquiera agentes emulsifican-

282921-9



tes y dispersantes usuales, utilizados comúnmente para formar emulsiones y suspensiones acuosas de materiales insolubles en agua. Pero, generalmente, se necesita una pequeña concentración de agente emulsificante, siendo eficaz en muchos casos tan poco como un 0,05% del peso de la formulación final, mientras que raramente se necesitará más del 10% del peso de la formulación final. Por lo general, la concentración del agente dispersante o emulsificante será de 0,5 a 5% del peso de la formulación. Alternativamente, o además, puede ser ventajoso disolver el sulfonato o sulfonatos a utilizar en un disolvente que pueda ser fácilmente dispersado en agua para producir una dispersión heterogénea del nematocida en el agua.

Cuando el alcanosulfonato de 2,4-dihalofenilo ha de ser aplicado como solución, son disolventes adecuados por ejemplo el alcohol isopropílico, benceno, acetona, metil etil cetona, alcohol butílico secundario, queroseno, hidrocarburos clorados y las diversas fracciones de hidrocarburos no fitotóxicas, que se utilizan de ordinario para diseminar los productos químicos agrícolas, incluyendo aceites para pulverización y aceites para horticultura.

Los portadores sólidos adecuados son, ordinariamente, los que son esencialmente inertes para el suelo y no son higroscópicos, ya que si la formulación final es higroscópica no permanecerá seca y libremente fluyente. Sin embargo, en algunos casos puede ser conveniente emplear como portador un sólido que no sea inerte, como ejemplo, un fertilizante sólido tal como un fertilizante sólido mixto comercial, fosfato mineral o urea. Los portadores inertes adecuados son aquellos bien conocidos en la técnica, que in-

282921



cluyen las arcillas, tales como las caolinitas, las bentonitas y las atapulgitas; otros minerales en estado natural, tales como talco, pirofilita, cuarzo, tierras de diatomeas, tierras de batán, creta, fosfato mineral y azufre; y minerales químicamente modificados, tales como bentonitas lavadas con ácido, fosfatos de calcio precipitados, carbonato cálcico precipitado y sílice coloidal. Estos diluyentes pueden representar una parte sustancial de, por ejemplo 50 a 98% en peso, de la formulación completa.

Las composiciones que contienen un material portador sólido pueden ser aplicadas al suelo y mezcladas con él, en forma de polvo espolvoreo o gránulos.

Las formulaciones sólidas pueden ser preparadas moliendo o moliendo en aire el portador junto con el alcanosulfonato de 2,4-dihalofenilo. Alternativamente, las formulaciones sólidas pueden ser formadas mediante disolución del alcanosulfonato de 2,4-dihalofenilo en un disolvente adecuado, tal como un disolvente volátil, impregnación y/o recubrimiento de las partículas con la solución y, si es necesario, eliminación del disolvente. La formulación puede ser preparada también mediante fusión del alcanosulfonato de 2,4-dihalofenilo y amasado del compuesto fundido con el portador. Las formulaciones granulares pueden ser preparadas mediante impregnación y/o recubrimiento de gránulos del portador con el alcanosulfonato de 2,4-dihalofenilo, o mediante la formación de gránulos o mezclas del alcanosulfonato de 2,4-dihalofenilo y el portador.

Las composiciones de la invención pueden contener también otros materiales, tales como insecticidas, fungicidas, nematocidas de acción diferente y/o caracterís-

282921-9



ticas físicas diferentes, hormonas y/o fertilizantes, para formar compuestos de finalidades múltiples.

Desde el punto de vista de la mecánica la aplicación, el alcanosulfonato de 2,4-dihalofenilo, solo  
5 o como formulación, se aplica al suelo de cualquier manera que haga posible su mezclado íntimo con el suelo a tratar. Así, el alcanosulfonato de 2,4-dihalofenilo que incluye sus formulaciones, se puede aplicar a la superficie del suelo, o puede ser aplicado por debajo de la superficie del suelo,  
10 y, a continuación, mezclado con el suelo. Si el alcanosulfonato de 2,4-dihalofenilo está en forma de una formulación líquida, puede ser empapado sobre la superficie del suelo o inyectado en el suelo. En otras palabras, se pueden utilizar los métodos usuales bien conocidos en la técnica, para  
15 efectuar el mezclado íntimo del alcanosulfonato de 2,4-dihalofenilo con el suelo a tratar.

Los alcanosulfonatos de 2,4-dihalofenilo se caracterizan por una vida eficaz muy prolongada en el suelo y por ser esencialmente no fitotóxicos para las dosis eficaces nematocídicamente. Por consiguiente, puede no ser en  
20 todos los casos necesario tratar toda la masa de suelo infestado de nemátodos; en algunos casos, puede ser suficiente tratar solamente el suelo de la rizosfera de las plantas a proteger. Así, puede ser tratado para proteger los árboles,  
25 el suelo que rodea inmediatamente a las raíces de los árboles establecidos, pudiéndose proteger las cosechas en surcos tratando solamente el suelo que rodeará las raíces de cada planta, antes de plantar las semillas o plantas, o después de que las plantas han sido plantadas.

30 Los alcanosulfonatos de 2,4-dihalofenilo se

282921-9



preparan fácilmente mediante reacción del 2,4-dihalofenol apropiado, con el cloruro de alcanosulfonilo apropiado, en presencia de un aceptor de ácido, tal como piridina. El metanosulfonato de 2,4-diclorofenilo, por ejemplo, se preparó como sigue: se disolvieron 664 g de 2,4-diclorofenol en 500 ml de benceno y 324 g de piridina. Se enfrió la mezcla hasta 35°C y se añadieron gradualmente 471 g de cloruro de metanosulfonilo, enfriándose la mezcla de tal manera que la temperatura aumentó lentamente y alcanzó en una hora 70°C al final de la adición del cloruro de metanosulfonilo. Seguidamente, se calentó la mezcla a 90°C durante otras dos horas, y, a continuación, se vertió en 500 ml de benceno para precipitar el clorhidrato de piridina. Se añadió 1 kg de hielo que contenía 100 ml de ácido clorhídrico concentrado, y se agitó la mezcla hasta fundir el hielo. Se decantaron las capas acuosa y bencénica de una masa de cristales blancos que se había formado. Los cristales fueron recristalizados en metanol para obtener 344 g de metanosulfonato de 2,4-diclorofenilo, que fundía a 61-63°C. Se separó la fase bencénica de la fase de agua y se secó, se separó el benceno bajo vacío, y se destiló el residuo a una presión de 2 Torr, para obtener una fracción que hervía a 120-140°C. Esta fracción se sembró con un cristal de metanosulfonato de 2,4-diclorofenilo ya obtenido, para obtener 436 gramos adicionales de metanosulfonato de 2,4-diclorofenilo. La identidad del producto fué establecida mediante análisis elemental.

Se pueden preparar de una manera similar otros alcanosulfonatos de 2,4-dihalofenilo, mezclando el 2,4-dihalofenol apropiado con un disolvente adecuado, tal

282921



como benceno, añadiendo un exceso molar de 5 a 15% de un  
aceptor de halogenuro de hidrógeno, tal como piridina, añan-  
diendo a continuación lentamente un exceso molar de 5 a 15%  
del cloruro de alcano sulfonilo apropiado, manteniendo la  
mezcla de reacción inicialmente a una temperatura entre 20  
y 40°C y aumentando después gradualmente la temperatura  
hasta una temperatura entre 70 y 100°C, para asegurar que  
la reacción es completa. La recuperación del producto se  
realiza, ordinariamente, utilizando un disolvente selecti-  
vo para separar el producto deseado de la sal de halogenu-  
ro de hidrógeno del aceptor, lavando la solución del pro-  
ducto con un ácido acuoso, y recuperando el producto me-  
diante técnicas de extracción, destilación y/o cristaliza-  
ción.

15

E J E M P L O I

Compuestos de ensayo:

I - metanosulfonato de 2,4-diclorofenilo

II - etanosulfonato de 2,4-diclorofenilo

III - butanosulfonato de 2,4-diclorofenilo

20

Procedimiento de ensayo: se utilizaron dos muestras  
de un litro, aproximadamente, de suelo infestado con el ne-  
mátodo de los nudos de las raíces, Meloidogyne incognita  
(var. acrita). Todos los ensayos se efectuaron en grupos  
duplicados. En un grupo, se utilizaron dos muestras de  
control de unos dos litros cada una. En otro, se mezcla-  
ron por completo dos muestras de dos litros aproximadamen-  
te, con un material portador inerte, pulverizado, que había  
sido impregnado con el compuesto de ensayo, siendo sufi-  
ciente la cantidad de portador impregnado para proporcio-  
nar la dosificación deseada de compuesto de ensayo en las

30

282921



dos muestras de unos dos litros de suelo. Seguidamente, se mantuvieron las muestras de suelo a 26'72C durante dos semanas y, a continuación, se trasladaron a botes de 10 cm y se sembró la tierra con tomates. Al cabo de 6 semanas, se lavó la tierra de las raíces y plantas, y se comprobó visualmente, por observadores experimentados, el daño causado por los nemátodos. Las dosis usadas y la represión de los nemátodos obtenidos para cada dosis de cada uno de los compuestos de ensayo, se expone en la Tabla I.

10

T A B L A I

Compuesto de ensayo	Dosis (gramos por cada muestra de unos dos litros de tierra)	Tanto por ciento de represión de nemátodos
I	0.004	100
I	0.002	92
II	0.008	97
III	0.008	72

15

En ninguno de estos ensayos se observó en las plantas ningún daño atribuible a la presencia del nematocida.

20

EJEMPLO II

Para ensayar la vida o duración de estos nematocidas, se ensayaron después los Compuestos I y III, como se ha indicado arriba, con excepción de que las muestras de tierra se mantuvieron durante cuatro semanas antes de ser trasladadas a los tiestos y plantadas con tomates. Los resultados se exponen en la Tabla II.

25



T A B L A II 2 8 2 9 2 1

<u>Compuesto de ensayo</u>	<u>Dosis (gramos por cada muestra de unos dos litros de tierra)</u>	<u>Tanto por ciento de represión de nemátodos</u>
I	0,002	100
III	0,008	70

De nuevo no se observó en las plantas ningún daño atribuible al nematocida.

EJEMPLO III

Las vidas o duraciones de los Compuestos I y III como nematocidas, se ensayaron en condiciones diferentes. En estos ensayos, se mezcló un suelo exento de nemátodos con el portador impregnado con el compuesto de ensayo, y se mantuvieron estas mezclas a 26'7°C durante períodos de tiempo que variaron de 1 a 4 semanas, trasladándolas a continuación a tiestos de 10 cm. Seguidamente, se inoculó la tierra de cada uno de los tiestos, con 200 a 300 larvas de los nemátodos de los nudos de las raíces viables de segunda etapa y se plantaron en cada tiesto semillas de tomate. La determinación de la represión de los nemátodos se efectuó como se expone en el Ejemplo I. Los resultados se exponen en la Tabla III.



T A B L A III

282-921

	<u>Compuesto de ensayo</u>	<u>Período de conservación (semanas)</u>	<u>Dosis (gramos por muestra de unos dos litros de tierra)</u>	<u>Tanto por ciento de represión de nemátodos</u>
5	I	1	0.012	82
			0.004	47
		2	0.012	88
			0.004	72
		4	0.012	100
			0.004	77
10	III	4	0.012	89
			0.004	43

EJEMPLO IV

Los experimentos realizados en el campo, confirmaron los experimentos de laboratorio.

15 A. Un concentrado emulsificable, que contenía 0,24 partes en peso de metanosulfonato de 2,4-diclorofenilo por parte en volúmen de concentrado, se emulsificó con agua y se empapó sobre las parcelas de ensayo para proporcionar el equivalente de 10'2 cm de la mezcla de agua sobre

20 la superficie de las parcelas, y para obtener dosis de 28, 56 y 84 kilos por Ha del sulfonato. Una parcela de comprobación recibió solamente los 10'2 cm de agua. Se efectuaron tres repeticiones. El muestreo de tratamiento previo del

25 suelo hasta una profundidad de 61 cm, indicó una elevada población de nemátodos de los nudos de las raíces (Meloidogyne incognita sp.). Por lo general, el suelo era muy arenoso hasta una profundidad de unos 38 cm, y después marga de arcilla o de arena. Al cabo de tres semanas, se muestrearon las parcelas hasta una profundidad de 46 cm, se pusieron las

30 muestras en tiestos y se plantaron con tomates. Los tomates

282921<sup>9</sup>



fueron recogidos al cabo de seis semanas, y se comprobó visualmente, por observadores experimentados, el daño causado por los nemátodos.

Se encontró que en todas las parcelas ensayadas, no había infección por nemátodos en el suelo hasta la profundidad muestreada. En la parcela de comprobación, se encontró una gran población de nemátodos en los 46 cm de profundidad muestreados.

B. Se repitieron los experimentos descritos arriba, con la excepción de que el metanosulfonato de 2,4-diclorofenilo se formuló en forma de gránulos que contenían 2% en peso del sulfonato, se rastrillaron los gránulos ligeramente para introducirlos en el suelo y, a continuación, se empapó el suelo con agua.

Se encontró de nuevo que en todas las parcelas ensayadas, no había infección por nemátodos en el suelo hasta la profundidad muestreada, mientras que en la parcela de comprobación, se encontró una gran población de nemátodos en los 46 cm de profundidad muestreados.

C. Se repitieron los experimentos descritos arriba, con la excepción de que el metanosulfonato de 2,4-diclorofenilo se aplicó a la superficie del suelo (como una solución de 0,1 partes en peso en 1 parte en volumen de xileno) y, a continuación se rotocultivó el suelo. La dosis en estos ensayos fué de 28 kg del sulfonato por Ha. La distribución del sulfonato en el suelo, en cuanto a profundidad, fué evidentemente no uniforme, ya que la profundidad del suelo exento de nemátodos variaba de 30 cm a 46 cm,

Sin embargo, los resultados de estos ensayos si confirman la eficacia de los alcanosulfonatos de

282921



2,4-dihalofenilo como nematocidas para los nemátodos que  
habitan en el suelo.

Esta solicitud, que corresponde a la pre-  
sentada en E.U.A. el 1 de Diciembre de 1961, bajo el nú-  
mero 156.485, se acoge a los beneficios del artículo 51  
del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

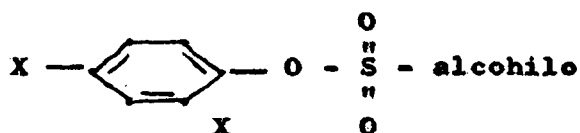
- N O T A -

15

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

20

1.- Mejoras introducidas en la fabricación  
de composiciones que tienen propiedades nematocidas, que  
comprenden como ingrediente activo un compuesto que tiene  
la fórmula



25

en la que X representa un átomo de halógeno y alcoholo re-  
presenta un grupo alcoholo que contiene de 1 a 10 átomos de  
carbono.

30

2.- Mejoras de acuerdo con el punto 1, se-  
gún los cuales X representa bromo o cloro.

3.- Mejoras de acuerdo con los puntos 1 ó

28292 P y M



2, según las cuales los átomos de halógeno X son los dos átomos de cloro, y el grupo alcoholilo contiene de 1 a 4 átomos de carbono.

5 4.- Mejoras de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 3, según las cuales dicho compuesto es metanosulfonato de 2,4-diclorofenilo.

10 5.- Mejoras de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 4, según las cuales dichas composiciones comprenden además de dicho compuesto, un material portador líquido inerte y un agente emulsificante.

6.- Mejoras de acuerdo con el punto 5, según las cuales la cantidad de agente emulsificante está entre 0,05 y 10% en peso de la composición.

15 7.- Mejoras de acuerdo con los puntos 5 ó 6, según las cuales la cantidad de agente emulsificante está entre 0,5 y 5% en peso de la composición.

20 8.- Mejoras de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 4, según las cuales dichas composiciones comprenden, además de dicho compuesto, un material portador sólido y/o un agente emulsificante.

9.- Mejoras de acuerdo con el punto 8, según las cuales dichas composiciones comprenden como portador un material sólido inerte no higroscópico.

25 10.- Mejoras de acuerdo con el punto 8, según las cuales dichas composiciones comprenden como porta,

282921



dor un fertilizante sólido.

11.- MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE COMPOSICIONES QUE TIENEN PROPIEDADES NEMATOCIDAS.

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

Esta Memoria consta de dieciseis hojas escritas por una sola de sus caras.

Madrid, 59 MAR. 1963

P. A.

Alfredo de Elzabur  
Por Poder