

301811



301811

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

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

formulada el 8 de julio de 1964, con el número 301.811

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de NIHOM NOHYAKU KABUSHIKI KAISHA, entidad japonesa, establecida en 8,2 - chome, Kanda Kajicho, Chiyodaku, - Tokyo, Japón, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE COMPOSICIONES PARA COMBATIR HONGOS Y NEMATODOS QUE HABITAN EN EL SUELO".-

Este invento está relacionado con nuevas composiciones para combatir hongos y nematodos que habitan en el suelo, con tricloronitroetileno ($\text{CCl}_2 = \text{CClNO}_2$) como ingrediente activo, y, si es necesario, con adiciones de 2,3-dibromo propionitrilo ($\text{CH}_2\text{Br} - \text{CHBrCN}$) para un efecto sinérgico.

El tricloronitroetileno, el ingrediente activo de estas composiciones, es un líquido lacrimógeno con un punto de ebullición de 50 $^{\circ}$ C/15 mmHg, el cual se puede obtener --

por deshidrocloración del tetracloronitroetano, adición -
de NO_2Cl al dicloroacetileno o nitración del tricloroeti-
leno; en la destilación normal se obtiene sintéticamente
como una mezcla azeotrópica (puntos de ebullición 68-76°C/
5 33 mmHg) con compuestos de pentacloroetano, dinitrodiclo-
rometano y/o tetracloronitroetano. Se puede usar como tal
sin inconveniente práctico como desinfectante o netamocida
del suelo.

Las presentes composiciones desinfectantes del sue-
10 lo actúan como veneno de contacto o veneno fumigante y la
aplicación de estas composiciones al suelo contaminadas -
por nemátodos y hongos será extremadamente eficaz. Los ne-
mátodos que se mencionan como nocivos son los nemátodos -
de rizoma o nemátodos cistos; y los hongos son los de los
15 grupos tales como Fusarium, Pythium, Pseudomonas, Pellicu-
laria e Hypochnus.

Los desinfectantes convencionales tales como D-D, di-
bromoetano, Cloropicrina, etc., que se han propuesto para
exterminar microorganismos dañinos que crecen en el suelo,
20 son en su mayoría líquidos a temperatura ambiente y pueden
generar por fumigación un vapor desinfectante, pero se ne-
cesita largo tiempo para que dichos compuestos manifies-
ten toxicidad o para que el suelo se haga tóxico; además,
su fuerte toxicidad para las plantas hace imposible plan-
25 tar inmediatamente después del tratamiento del suelo con
ellos. Más aún la mayor parte de estos fumigantes actúan
selectivamente, de forma que es imposible con sólo un agen-
te químico destruir al mismo tiempo los nemátodos y los -
hongos del suelo que son los mayores enemigos de las cose-
30 chas.

361811



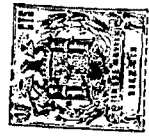
Entre otros productos químicos propuestos, tales como
puestos que son sólidos a temperatura ambiente, como el Te
rraxlor, Mylone, compuestos orgánicos de mercurio, no de--
muestran ser satisfactorios por ser insuficiente la difu--
5 sión y permeabilidad de su toxicidad en el suelo, por con-
siguiente sus acciones están localizadas; y son relativa--
mente caros. Además de lo dicho anteriormente, el posible
peligro de su manipulación y su fuerte toxicidad para per-
sonas y animales condena definitivamente su uso.

10 El objeto principal de este invento es crear nuevas
composiciones desinfectantes que no tengan las desventa--
jas antes mencionadas, las cuales son particularmente sa-
tisfactorios fungicidas para el suelo.

15 Los presentes inventores han investigado los efec--
tos desinfectantes de derivados halogenados de hidrocarbu-
ros sobre microorganismos nocivos que habitan en el suelo
y encontraron que el 2,3-dibromopropionitrilo no sólo tie-
ne un fuerte efecto nematocida sino que también muestra -
una poderosa toxicidad frente a hongos dañinos del suelo,
20 particularmente su fuerte efecto actúa selectivamente con-
tra los hongos perjudiciales del suelo pertenecientes al
grupo Pythium. Mientras tanto, fué descubierto que el 1,2,
2-tricloronitroetileno manifiesta moderada toxicidad fren-
te a los nemátodos dañinos del suelo, pero extremadamente
25 poderosa toxicidad frente a los hongos dañinos del suelo,
particularmente su efecto es selectivo y específicamente
esterilizante sobre el grupo Fusarium.

Basados en estos hechos, los presentes inventores -
ensayaron preparados mezclados de estos dos compuestos y
30 descubrieron que el tricloronitroetileno es eficaz aun --

331811



aplicándose solo; y que una mezcla química con una parte de 2,3-dibromopropionitrilo ($\text{CH}_2\text{Br} - \text{CHBrCN}$) y 0,1 a 10 partes de tricloronitroetileno ($\text{CCl}_2 = \text{CClNO}_2$) es muy -- eficaz contra una amplia variedad de microorganismos da--
5 ñinos del suelo y esto se atribuye a un efecto sinérgi--
co de estos dos compuestos.

Si se emplean las composiciones propuestas, será -- posible preservar perfectamente las cosechas de ser des--
10 truídas por los hongos del grupo Pythium, del grupo Fusa--
rium y del grupo Pellicularia con menores dosis de ellos
que cuando sus componentes se emplean solos y al mismo --
tiempo proteger la cosecha del ataque de nemátodos dañi--
nos del suelo.

Ventajas especialmente importantes de las composi--
15 ciones presentes:

Cuando se comparan con desinfectantes convenciona--
les de los suelos o agentes de tratamiento de semillas --
tales como compuestos orgánicos de mercurio, Captan (N--
20 triclorometilmercapto-4-cicloexeno-1,2-dicarboximida), --
TMTD tetrametiltiuramdisulfuro) y PCNB (Pentacloronitro--
benceno), los efectos esterilizantes de estas composicio--
nes son extraordinariamente superiores; cuando se compa--
ran con Cloropicrina que ha sido considerada como el ---
agente más eficaz entre los desinfectantes convenciona--
25 les del suelo, el tiempo desde el tratamiento con groga
hasta la siembra o plantación puede ser acortado extraor--
dinariamente; pueden ser efectivos aun en la estación --
fría sin que muestren alguna fitotoxicidad; y no es nece--
sario cubrir el suelo con lienzos o agua para evitar su
30 evaporación en forma gaseosa, y por consiguiente, son fá--



ciles de manipular.

Como desinfectantes del suelo se pueden utilizar como tales o mezclados con algunos vehículos. El vehículo en este caso puede ser o un sólido o un líquido; por ejemplo, un jabón u otro dispersante o emulsificante que pueda mezclarse con el agua de irrigación para el tratamiento del suelo, o si se desea, será posible mezclar la composición presente con un vehículo sólido para ser pulverizado con un pulverizador apropiado o aplicado en el suelo con azada u otros medios similares. También es posible disolver el presente agente tóxico en un compuesto líquido orgánico como xileno, metilnaftaleno, dimetilformamida y destilado de petróleo para ser vertido al suelo.

Mientras tanto, también sería bueno mezclar la presente composición, en las aplicaciones anteriormente mencionadas, con los agentes agrícolas comúnmente usados, es decir, agentes tensoactivos tales como agentes humectantes dispersantes o diseminantes y de este modo mejorar o asegurar su efecto. La presente droga de exterminio se puede emplear con mezclas de insecticidas o nematocidas tales como Aldrin, Heptaclhor, BHC, D-D, EDB, DBCP, etc.; o de fungicidas tales como compuestos de azufre, compuestos de cobre compuestos mercurícos y compuestos de nitrógeno; o desinfectantes del suelo tales como cloropicrina, bromuro de metilo; o aun de un inhibidor de crecimiento de plantas como 2,4-D; o también de algún fertilizante.

El invento se ilustra con varios ejemplos, en los cuales las proporciones de los componentes están indicadas en partes en peso.

301811



Ejemplo 1

Se usa como desinfectante una mezcla azotrópica con un punto de ebullición de 65 a 80°C/33 mmHg (compuesta de unas 60 partes de tricloronitroetileno, unas 20 partes de diclorodinitrometano y unas 20 partes de tetracloronitro-
5 etano) obtenida tratando tricloroetileno con un ácido nítrico de 67,5 %.

Ejemplo 2

10 Se mezclan y disuelven 50 partes de la mezcla obtenida en el Ejemplo 1 y 50 partes de disolvente keroseno.

Ejemplo 3

15 Se mezclan y disuelven 50 partes de la mezcla obtenida en el Ejemplo 1 y 50 partes de D-D.

Ejemplo 4

20 Se mezclan y disuelven 25 partes de la mezcla obtenida en el Ejemplo 1, 50 partes de cloropicrina y 25 partes de 1,2-dicloropropano.

Ejemplo 5

25 Se mezclan y disuelven 50 partes de tricloronitroetileno y 50 partes de bromuro de metilo.

Ejemplo 6

Se mezclan y disuelven 30 partes de la mezcla obtenida en el Ejemplo 1, 20 partes de dibromoetano, y 50 partes de disolvente keroseno.

201811



Ejemplo 7

Se mezclan y disuelven hasta producir un concentrado emulsionable 20 partes de 2,3-dibromopropionitrilo, 20 partes de tricloronitroetileno, 45 partes de xileno, 10 partes de polioxietilenononilfenileter (10 moles) y 5 partes de dodecilbenceno sulfonato cálcico.

Ejemplo 8

Se mezcla y muele hasta producir un preparado en polvo, 2 partes de 2,3-dibromopropionitrilo, 4 partes de tricloronitroetileno, 10 partes de tierra de diatomeas y 84 partes de arcilla.

Ejemplo 9

Cuatro partes de 2,3-dibromopropionitrilo y 2 partes de tricloronitroetileno se absorben en gránulos preparados por diluyentes especiales.

Ejemplo 10

Se mezclan y disuelven hasta producir un aceite 4 partes de 2,3-dibromopropionitrilo, 4 partes de tricloronitroetileno, 40 partes de sulfuro de carbono y 52 partes de keroseno disolvente.

Ejemplo 11

Se mezclan y disuelven hasta producir un concentrado emulsionable, 35 partes de la mezcla del ejemplo 1, 25 partes de 2,3-dibromopropionitrilo, 10 partes de polioxietilenononilfenileter (10 moles) y 5 partes de dodecilbenceno sulfonato cálcico.

301811



Con objeto de comprobar la eficacia de las presentes composiciones, fueron ensayados contra hongos y nemátodos dañinos en el suelo, como se detallan en los siguientes experimentos:

5

Experimento núm. 1.-

Ensayo de inmersión: Se toma la muestra de hongos a ensayar con un taladrataponos de 5 mm de diámetro y la muestra se sumerge durante una hora en líquidos de diferentes concentraciones a 28°C; el exceso de líquido se elimina por filtración con papel, y el remanente se vierte en el medio de cultivo. Después se comprueba la supervivencia de los hongos número 51 después de un día y de los hongos número 102 después de tres días y de esta manera se determina la concentración letal mínima.

15

Hongos de ensayo: No. 51 *Pythium aphanidermatum*

No. 102 *Fusarium oxisporium* f. *lycopersicil*

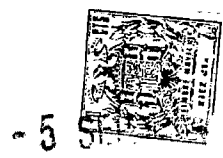
Concentraciones : 1000, 300, 100, 30, 10, 3 ppm

20

Ensayo de efecto gaseoso: La colonia de hongos de ensayo cortada a 5 mm de diámetro se coloca en el medio de cultivo. La droga de ensayo se disuelve en alcohol, y se hace gotear sobre el papel de filtro hasta hacer el contenido efectivo igual a 10-0,1 mg. Después de uno a tres minutos de secado al aire, se evapora el disolvente; después el papel de filtro se deja sobre la tapa de un disco Petri (con 9 cm. de diámetro) a 28°C. Un día después se comprueba la supervivencia de los hongos números 51 y 3 días después, los hongos número 102 y basados en el resultado, se determinó la dosis letal mínima de droga.

30

301811



Resultados del ensayo

5

Compuestos	Inmersión		Efecto gaseoso	
	Conc. let. min. (ppm)		Dosis let. min. (mg/disco)	
	No. 51	No. 102	No. 51	No. 102
Tricloronitroetileno	30	300	1,0-10,0	1,0
Captano	1000	1000	10	10

10

Experimento núm. 2.-

Efecto desinfectante sobre los hongos del suelo.

15

Hongos perjudiciales del suelo que han sido cultivados en afrecho (*Pythium aphanidermatum*, *Pellicularia filamentosa* o *Fusarium oxysporum* f. *Licopersicii*) se mezclan, para inoculación, con una capa superior de suelo en un tiesto; se siembran semillas de pepino y se vierte sobre ellas las muestras de droga, que tiene una concentración indicada, en una proporción de 7 1/3.3m².

20

Se llevó a cabo una investigación después de dos semanas.

Resultados experimentales.

1811



a) Efectos frente al *Pythium aphanidermatum*.

Compuestos	Concentración (ppm)	Relación de germinación (%)	Relación de crecimiento normal (%)
2,3-dibromopropionitrilo	1000	96,7	80,0
	500	90,0	60,0
	300	78,3	41,7
Tricloronitroetileno	1000	50,0	25,0
	500	43,3	8,3
	250	28,3	6,7
2,3-dibromopropionitrilo + tricloronitroetileno	500 + 500	95,0	80,0
	500 + 250	95,0	85,0
	300 + 500	96,8	83,6
	300 + 250	93,3	70,0
Captan	2000	48,3	6,7
	1000	55,0	6,7
Compuesto organomercúrico	20(Hg)	43,3	15,0
Inoculado pero sin tratamiento	-	0	0
Sin inoculación ni tratamiento	-	96,7	63,3



b) Efectos frente a la Pellicularia filamentosa

Compuestos	Concentración- (ppm)	Relación de germinación (%)	Relación de crecimiento normal (%)
2,3-dibromopropionitrilo	1000	82,3	40,0
	500	96,7	50,0
	300	51,7	13,3
Tricloronitroetileno	1000	91,7	38,3
	500	93,3	35,0
	250	50,0	5,0
2,3-dibromopropionitrilo + tricloronitroetileno	500 + 500	98,3	60,0
	500 + 250	90,0	76,7
	300 + 500	95,0	76,7
	300 + 250	95,0	63,3
Captan	2000	91,7	8,3
	1000	88,3	11,7
Compuesto organomercúrico	20 (Hg)	81,7	11,7
Inoculado pero sin tratamiento	-	38,3	0
Sin inoculación ni tratamiento	-	96,7	96,7

301811



c) Efectos contra el *Fusarium oxysporum* f. *Lycopersicii*

Compuestos	Concentración (ppm)	Relación de germinación (%)	Relación de crecimiento normal (%)
2,3-dibromopropionitrilo	1000	82,3	40,0
	500	96,7	50,0
	300	95,0	28,3
Tricloronitroetileno	1000	95,0	66,7
	500	95,0	55,0
	250	98,3	45,0
2,3-dibromopropionitrilo + tricloronitroetileno	500 + 500	96,7	78,3
	500 + 250	95,0	71,7
	300 + 500	100,0	71,7
	300 + 250	96,7	60,0
Captan	2000	91,7	41,7
	1000	95,0	51,7
Compuesto organomercúrico	20 (Hg)	95,0	60,7
Inoculado pero sin tratamiento	-	83,3	5,0
Sin inoculación ni tratamiento	-	96,7	63,3

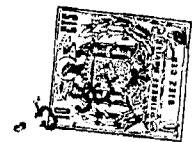
301811



d) Efectos frente a infección múltiple de tres especies de hongos: *Pythium aphanidermatum*, *Pellicularia filamentosa* y *Fusarium oxysporum* f. *Lycopersicii*.

Compuestos	Concentración (ppm)	Relación de germinación (%)	Relación de crecimiento normal (%)
2,3-dibromopropionitrilo	1000	86,7	40,0
	500	80,0	41,7
	300	78,3	11,7
Tricloronitroetileno	1000	28,3	3,3
	500	15,0	1,7
	250	3,3	0,0
2,3-dibromopropionitrilo + tricloronitroetileno	500 + 500	91,7	85,0
	500 + 250	95,0	88,3
	300 + 500	85,0	71,7
	300 + 250	85,0	78,3
Captan	2000	48,3	6,7
	1000	55,0	6,7
Compuesto organomercurio	20 (Hg)	33,3	1,7
Inoculado pero sin tratamiento	-	15,0	0
Sin inoculación ni tratamiento	-	55,0	26,7

301811



Experimento núm. 3.-

Efectos contra nemátodos en suelo.

En un tiesto de porcelana de 18 cm. de diámetro y 17 cm. de profundidad, se colocan 2 Kg de suelo uniformemente distribuido con nemátodos (*Meloidogyne incognita* var. *acri-*
5 *ta*). En el centro del tiesto se deja gotear 1 ml. de droga y después se deja el tiesto durante siete días en una habitación a 25°C, se extraen y se cuentan por el método de --
Weilmann los nemátodos supervivientes; la humedad del suelo
10 era 8% antes del tratamiento con droga.

Resultado de los ensayos:

Compuestos	1		2		Promedio
	Supervi- vencias	Indi- ce	Supervi- vencias	Indi- ce	Indice de super- vivencias
Compuesto en Ejem- plo 2	1	0,1	3	0,1	0,1
" " 3	0	0,0	0	0,0	0,0
" " 4	1	0,1	2	0,1	0,1
" " 5	0	0,0	0	0,0	0,0
" " 6	1	0,1	2	0,1	0,1
D-D	0	0,0	0	0,0	0,0
EDB	25	2,6	20	0,9	1,8
Sin tratamiento	953	100,0	2341	100,0	100,0



Esta solicitud, que corresponde a la presentada en
Japón, con fecha 9 de julio de 1963, bajo el número Sho
38-35207, se acoge a los beneficios del artículo 51 del
vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

N O T A

Los puntos de invención, propia y nueva, que se pre-
sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente
de Invención, en España, por VEINTE años, son los siguien-
tes:

12. - Mejoras introducidas en la preparación de com-
posiciones para combatir hongos y nemátodos que habitan -
en el suelo caracterizadas porque dichas composiciones --
contienen tricoloronitroetileno ($\text{CCl}_2=\text{CClNO}_2$) como ingre-
diente activo.

22. - Mejoras introducidas en la preparación de com-
posiciones para combatir hongos y nemátodos que habitan -
en el suelo caracterizadas porque dichas composiciones --
contienen como ingredientes activos dos compuestos quími-
cos que son obtenidos mezclando una parte (en adelante --
las relaciones se indicarán en peso) de 2,3-dibromopropio-
nitrilo ($\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{BrCN}$) con 0,1 a 10 partes de tricoloroni-
troetileno ($\text{CCl}_2=\text{CClNO}_2$).

32. - Mejoras introducidas en la preparación de un
concentrado emulsificable compuesto por 5 a 99 partes de
tricoloronitroetileno, 1 a 95 partes de disolvente orgáni-
co y un agente emulsificante.

42. - Mejoras introducidas en la preparación de un



concentrado emulsificable compuesto por 5 a 99 partes de -
tricloronitroetileno, 1 a 95 partes de 2,3-dibromopropioni-
trilo, un disolvente orgánico y un agente emulsificante.

52. - Mejoras introducidas en la preparación de un -
5 preparado de aceite compuesto por 5 a 100 partes de tricloro-
nitroetileno y 0 a 95 partes de disolvente orgánico.

62. - Mejoras introducidas en la preparación de un -
preparado de aceite compuesto por 5 a 100 partes de tricloro-
nitroetileno, un disolvente orgánico y 0 a 95 partes de
10 2,3-dibromopropionitrilo.

72. - Mejoras introducidas en la preparación de com-
posiciones para combatir hongos y nemátodos que habitan -
en el suelo caracterizadas porque dichas composiciones --
son obtenidas añadiendo nematocidas, tales como D-D, EDB,
15 DBCP, 1,3-dicloropropano a tricloronitroetileno.

82. - Mejoras introducidas en la preparación de pre-
parados en polvo obtenidos mezclando y adsorbiendo de 5 a
80 partes de tricloronitroetileno en 20 a 95 partes de --
partículas o polvos finos.

20 92. - Mejoras introducidas en la preparación de pre-
parados en polvo obtenidos mezclando y adsorbiendo de 5 a
80 partes de tricloronitroetileno en 20 a 95 partes de --
2,3-dibromopropionitrilo y partículas o polvos finos.

102. - Mejoras introducidas en la preparación de --
25 composiciones para combatir hongos y nemátodos que habi--
tan en el suelo.

101011



255

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

Esta Memoria consta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

5 SEP 1964

P.A.

Arta

31811

MCR/ *MCM*