

PATENTE DE INVENCION¹⁰



Le A 8375-Spa.

304828

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de preparación de medios fungicidas"

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
entidad alemana, residente en
Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

La presente invención se refiere al empleo de aminobenzotiazoles, parcialmente conocidos, como fungicidas.

Se ha descubierto que los 2-amino-benzotiazoles de fórmula

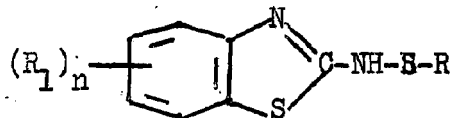
5.

30 4828

10



-2-



donde R representa un grupo metílico, sustituido por cloro, bromo y/o fluor, con por lo menos un átomo de cloro,

5. R_1 es un halógeno, alcoxi de 1 a 4 átomos de carbono, ó alquilo con 1 á 4 átomos de carbono y/o nitro y n un número entero de 0 a 4,

que muestran fuertes propiedades fungicidas, especialmente contra *Piricularia oryzae*.

10. Los aminobenzotiazoles a emplear se derivan de la fórmula I arriba mencionada. En esta fórmula, representa R preferentemente un grupo trihalogenometílico que por lo menos contiene un átomo de cloro, R_1 es generalmente un derivado halogenado de cloro, bromo, alcoxi con 1-2 átomos de carbono, alquilo con 1-2 átomos de carbono y/o nitro, y n es un número entero de 0 - 3.
- 15.

El radical R puede ser por ejemplo el radical fluorodiclora-metílico, triclora-metílico, fluoroclorobromometílico, diclorobromometílico o el difluoroclorometílico.

20.

- Compuestos adecuados son por ej. el 2(fluorodiclora-metilosulfenilamino)-benzotiazol, el 2(fluoroclorobromometilosulfenilamino)-4-clora-benzotiazol, el 2-(diclorobromometilo-sulfanilamino)-
- 25.

3 48210



-3-

6-etoxibenzotiazol, el 2-(difluoroclorometilo-sulfenilamino)-3-nitrobenzotiazol.

- Los 2-aminotiazoles a emplear según la presente invención ya se conocen en parte. Los compuestos aún no conocidos se pueden obtener por ej. por reacción de 2-aminobenzotiazoles con un cloruro metanosulfónico correspondientemente halogenizado (véase Ber. 95,1637 (1962).
10. Los derivados del 2-aminobenzotiazol muestran un fuerte efecto fungitóxico que ante todo repercute en su aplicación protectora. Debido a su reducida toxicidad para los animales de sangre caliente son adecuados para combatir el crecimiento nefasto de hongos. Su buena compatibilidad para
15. las plantas más elevadas permite su empleo como medio protector de éstas contra las enfermedades de hongos.
- Los medios fungitóxicos se emplean en la protección de las plantas para combatir los hongos de las más distintas clases, tal como por
20. ej. Archimycetos, Phycomycetos, Ascomycetos, Basidiomycetos, fungi imperfecti.
- De los fungicidas orgánicos, tales como por ej. la N-triclorometiloliotetrahidroftalimida,
25. las sales metálicas del ácido etileno-bis-ditiocarbámico, el disulfuro tetrametilotiuramídico, no se conoce hasta ahora ninguno que en la práctica tenga efecto suficiente para combatir las enfermedades del arroz. Por esta razón, las substancias
30. prácticamente no se emplearon para combatirlos.

30 4828 10



-4-

- Los derivados del 2-aminobenzotiazol se han acreditado especialmente para combatir las enfermedades del arroz. Muestran un excelente efecto protector para combatir la *Piricularia oryzae* en el arroz. Asimismo tienen un efecto fungitóxico en otros gérmenes patógenos de enfermedades del arroz, tales como *Cochliobolus miyabeanus* y *Corticium sasakil*.
- 5.
- Para combatir las enfermedades del arroz, especialmente la producida por el hongo *Piricularia oryzae* se empleaban hasta ahora, ó bien compuestos orgánicos de mercurio, por ej. el acetato fenílico de mercurio (PMA) o bien el antibiótico blasticidina S o bien la mezcla de ambos preparados.
- 10.
- Los compuestos orgánicos del mercurio tienen sin embargo la gran desventaja de tener una elevada toxicidad para los animales de sangre caliente. Además ciertos compuestos orgánicos del mercurio, por ej. el acetato fenílico del mercurio son fitotóxicos en algunas clases de arroz. Tanto los compuestos orgánicos de mercurio como también el antibiótico blasticidina S tienen un buen efecto curativo, pero por el contrario un reducido efecto protector.
- 15.
- Además, los compuestos tienen buena eficacia contra los hongos parasitarios en las partes de las plantas en el exterior, tales como las clases *Mycosphaella*, *Cercospora* y *Colletotrichum*.
- 20.
- Como los derivados del 2-aminobenzotiazol tienen en primer lugar un efecto protector se puede efectuar con ventaja una mezcla con medios de
- 25.
- 30.

30 4828

10



-5-

- efecto curativo. Para ello entran en consideración los compuestos orgánicos del mercurio, tal como por ej. el acetato fenílico de mercurio y la blasticidina S. Mediante la adición de los materiales
5. de la presente invención se puede lograr una considerable disminución del contenido en mercurio en los preparados mixtos. Las desventajas que se presentan al utilizarse solamente los compuestos orgánicos del mercurio, tal es, por ej. la toxicidad
10. para los animales de sangre caliente, se puede reducir de esta manera. Mediante la combinación de preparados con efecto protector y curativo, tal y como se presentan en la mezcla antes indicada, se puede lograr tanto un aumento del efecto como
15. también una ampliación de espectro de eficacia.

- Los derivados del 2-aminobenzotiazol se pueden transformar en las formulaciones usuales, en forma de concentrados emulsionables, polvos de rociado, pastas, polvos solubles, medios de espolvoreado y granulados. Estos se obtienen en la forma usual, por ej. diluyendo los materiales activos con disolventes y/o materiales vehículo, en caso dado empleando medios de emulsión y/o de dispersión (véase Agricultural Chemicals, Marzo 1960, pág. 35-38). Como materiales auxiliares entran para
20. ello en consideración: disolventes, tales como aromatos (por ej. xilol y benzol), aromatos clorizados (por ej. clorobenzoles), parafinas (por ej. fracciones del petróleo crudo), alcoholes (por ej. metanol, butanol), aminas (por ej. amina etanólica,
25. 30.



- formamida, dimetilica) y agua, materiales vehículo, tales como las harinas de roca natural (por ej. caolina, arcillas, talco, creta) y las harinas de rocas sintéticas (por ej. ácido salicílico altamente disperso, silicatos); medios de emulsión, tales como emulsionadores no ionógenos y aniónicos (por ej. éster polioxietilénico del ácido graso, éter polioxietilénico del alcohol graso, sulfonatos alquílicos y arílicos) y medios de dispersión tales como lignina, deslixiviaciones sulfúricas y celulosa metálica.
- 5.
- 10.

Los materiales activos según la presente invención, se pueden presentar en las formulaciones, en mezcla con otros materiales activos conocidos.

15.

Las formulaciones contienen por lo general entre 0,1 y 95% en peso de material activo, preferentemente entre 0,5 y 90.

20.

Los materiales a emplear o sus elaboraciones se emplean en la forma usual, por ej. mediante rociado, pulverizado, riego, niebla, El material activo se puede emplear en concentraciones entre 0,2 y 0,005% según la finalidad de empleo. Este margen de concentración se puede variar sin embargo en algunos casos especiales tanto en más como en menos.

25.

EJEMPLO A -

Ensayo Piricularia / Preparación líquida de material activo

Disolvente: 1 parte en peso de acetona

30.

Medio de dispersión: 0,05 partes en peso de oleato sódico

30 10 8 10



Otros aditivos: 0,2 partes en peso de gelatina

Agua: 98,75 partes en peso de H₂O

Se mezcla la cantidad de material activo necesario para la concentración de material activo

5. deseada en el líquido de rociado con la cantidad indicada de disolvente y el concentrado se diluye con la cantidad de agua señalada que contiene los aditivos mencionados.

10. Con el líquido de rociado se rocian 30 plantas de arroz de unos 14 días de edad hasta estar húmedas goteando. Las plantas se mantienen hasta secar en el invernadero a temperaturas de 22 hasta 24°C y una humedad relativa del aire de aprox. 70%. Después se inoculan con una suspensión acuosa de 100 000

15. hasta 200 000 esporas/ml de *Piricularia oryzae* y se dejan en un recinto a 24 - 26°C y 100 % de humedad relativa del aire.

20. 5 días después de la inoculación se determina el ataque en todas las hojas existentes en el momento de la inoculación en porcentos de las plantas de control sin tratar pero asimismo inoculadas. 0% significa ningún ataque, 100% que el ataque es igual de elevado como en las plantas de control.

25. Los materiales activos, concentraciones de material activo y los resultados se desprenden de la tabla a continuación:

3-38

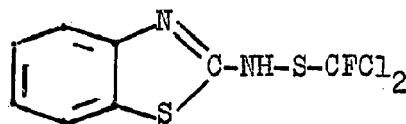
10 OCT.

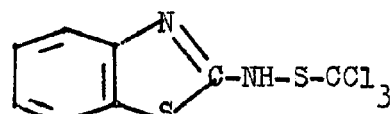


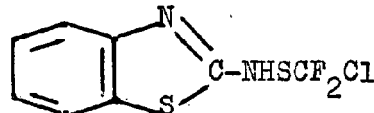
Tabla

Ensayo Piricularia / Preparación líquida de material activo.

Nº	Material activo	Ataque en % del ataque de control sin tratar con una concentración de material activo de		
		0,05	0,025	0,01

1)		0	0	17
----	---	---	---	----

2)		21		
----	---	----	--	--

3)		0		40
----	---	---	--	----

EJEMPLO B -

5. Ensayo Piricularia / Preparación sólida de material activo

Disolvente: 10 partes en peso de acetona

Base del polvo: 100 partes en peso 95,5% de carbonato de calcio

10. 4,0% de ácido salicílico

0,5% de estearato de magnesio



5. Se mezcla de cantidad de material activo necesaria para la deseada concentración de material activo en el medio espolvoreador con la cantidad de disolvente indicada y el concentrado se frota en un mortero con la cantidad de base de polvo indicada hasta que el disolvente esté totalmente evaporado.

10. Con el medio espolvoreador se polvorean 30 plantas de arroz de unos 14 días de edad. Después se inoculan con una suspensión acuosa de 100 000 hasta 200 000 esporas/ml de *Piricularia oryzae* y se dejan en un recinto a 24-26°C y 100% de humedad relativa del aire.

15. 5 días después de la inoculación se determina el ataque en todas las hojas existentes en el momento de la inoculación en porcentajes de las plantas de control sin tratar pero asimismo inoculadas. 0% significa ningún ataque, 100% significa que el ataque es igual de elevado como en las plantas de control.

20. Los materiales activos, concentraciones de material activo y los resultados se desprenden de la tabla a continuación:

304828

100



-10-

T a b l a

Ensayo Piricularia / Preparación sólida de material activo

Nº	Material activo	Ataque en % del ataque del control sin tratar con una concentración de material activo de	
		0.1	0.05

1)		0	17
2)		6	75
3)		3	8

EJEMPLO C -

5. Ensayo del crecimiento del micelo.
- Caldo de cultivo empleado:
- 20 partes en peso de Agar-agar
 - 30 partes en peso de extracto de malta
 - 950 partes en peso de agua dest.
10. Proporción del disolvente con el caldo de cultivo:
- 2 partes en peso de acetona
 - 100 partes en peso de caldo de cultivo de agar

3 4 2 8



-11-

Se mezcla la cantidad de material activo necesaria para la concentración de material activo deseada en el caldo de cultivo con la cantidad de disolvente indicada. El concentrado se mezcla bien en la proporción indicada con el caldo de cultivo líquido, enfriado a 42°C y se vierte en cuencos Petri con un diámetro de 9 cm. Además se preparan placas de control sin la adición del preparado.

5. Cuando el caldo de cultivo esté enfriado y sólido se inyectan las placas con las clases de hongos indicados en la tabla y se incuban a unos 21°C.

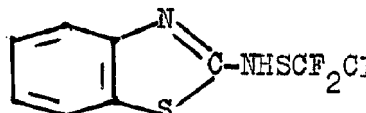
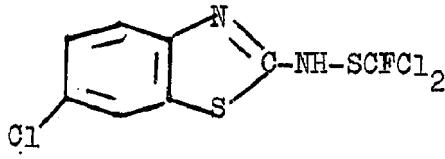
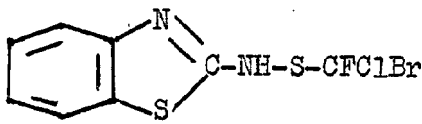
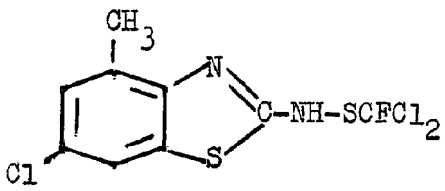
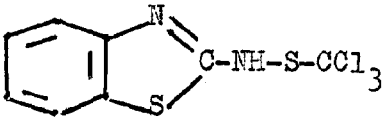
10. La evaluación se efectúa según la velocidad de crecimiento de los hongos después de 4 - 10 días. Para la evaluación se compara el crecimiento radial del micelio sobre el caldo de cultivo tratado con el crecimiento sobre el caldo de cultivo de control. La bonificación del crecimiento de los hongos se efectúa mediante las cifras siguientes:

- 15.
- 20. 0 ningún crecimiento de hongos
 - 1 fuerte inhibición del crecimiento
 - 2 inhibición media del crecimiento
 - 3 ligera inhibición del crecimiento
 - 4 crecimiento igual que en el control sin tratar

25. Los materiales activos, las concentraciones de material activo y los resultados se desprenden de la tabla a continuación:



Tabla
Ensayo del crecimiento

Materiales	Concentración del material activo ppm	Piricularia oryzae
	500	0
	250	0
	100	0
	500	0
	250	0
	100	0
	500	0
	250	0
	100	0
	500	0
	250	0
	100	0
	500	1
	250	2
	100	3

10



304828

Del micelo

H o n g k o n g

	<i>Gorticium sasakii</i>	<i>Cochliobolus miyabeanus</i>	<i>Mycosphaerella musicola</i>	<i>Cercospora personata</i>	<i>Cercospora coffeicola</i>	<i>Botrytis cinerea</i>	<i>Alternaria tenuis</i>	<i>Phialophora cinerescens</i>	<i>Verticillium albo-atrum</i>	<i>Fusarium oxysp.</i> f. <i>cubense</i>	<i>Fusarium oxysp.</i> f. <i>dianthi</i>
1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
2	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
	0	0	0	0	0	1	2	0	0	0	1
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	2	0	0	0	1	3	1	1	1	0	1
0	3	0	0	0	2	3	3	2	2	0	1
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	0	0	0	0	1	1	2	0	1	0	1
1	0	0	0	0	2	1	2	0	1	0	1
1	0					1	2			0	1
2	1	0	0	0	0	0	1	1	1	0	0
4	4	0	0	0	1	3	4	2	2	3	4
		1	0	0	2	4		2	2	3	

30 4828 1000

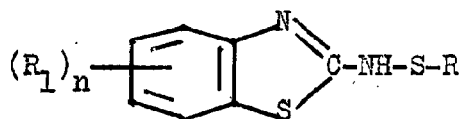


-13-

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Alemania nº F 40.976 IVa/451 de fecha 12 de octubre de 1.963 acogiéndose, por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE MEDIOS FUNGICIDAS"; caracterizándose por lo siguiente:

1ª - Procedimiento de preparación de medios fungicidas, caracterizado por el hecho de que se mezcla un 2-aminobenzotiazol, de fórmula general



20. con una solución orgánica inerte auxiliar, que puede contener un agente emulsionador y un medio de dispersión; en la fórmula R es un grupo metílico sustituido por cloro, bromo y/o fluor, con por lo menos un átomo de cloro, R₁ un halógeno, alcoxi con 1-4 átomos de carbono, alquilo con 1-4 átomos de car-
- 25.

304828

10



-14-

bono y/o nitro, y n es un número entero comprendido entre 0 y 4.

5. 2ª - Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque el producto obtenido se mezcla con un diluyente líquido inerte, de viscosidad adecuada.

10. 3ª - Procedimiento de preparación de medios fungicidas, especialmente bajo forma sólida, caracterizado por el hecho de que se mezcla un 2-aminobenzotiazol, según queda definido en la reivindicación 1ª, con un vehículo sólido finamente pulverizado, inerte, que puede contener un medio emulsionador y un medio de dispersión.

15. 4ª - Procedimiento, según reivindicación 3ª, caracterizado porque el producto obtenido se mezcla íntimamente con un vehículo sólido, inerte, finamente pulverizado, de gran superficie activa.

20. 5ª - Procedimiento de preparación de medios fungicidas, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

10 OCT, 1934

FARBENFABRIK BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

J. GOMEZ ACEBO Y MODC.