

315364



## MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE D E INVENCION

e n

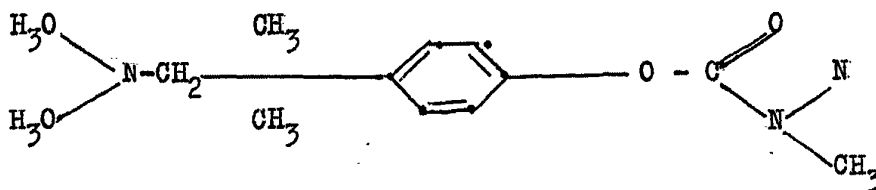
E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de N.V. PHILIPS'GLOEILAMPENFABRIEKEN, entidad holandesa, establecida en Emmasingel 29, Eindhoven, Holanda, por:

"UN METODO DE PREPARACION DE COMPOSICIONES PESTICIDAS"

La invención se refiere a un nuevo compuesto de fórmula I



a agentes para el control o represión de organismos nocivos, agentes que contienen esta nueva sustancia como constituyente activo, y a un nuevo método para combatir organismos nocivos usando

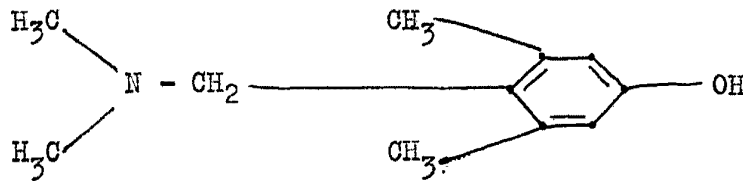


tas composiciones.

Se ha encontrado que el compuesto precedente tiene actividad insecticida y nematicida. En particular, se ha encontrado que este compuesto tiene una actividad sorprendentemente intensa sobre los escarabajos.

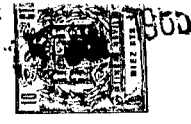
El nuevo compuesto de acuerdo con la invención puede ser preparado de acuerdo con métodos que son conocidos para la preparación de este tipo de compuestos y de acuerdo con métodos análogos a los mismos.

Por ejemplo, el compuesto de fórmula II



se usa como material de partida y se hace reaccionar con isocianato de metilo o con cloruro de ácido monometil-carbámico bajo las condiciones ya conocidas para este tipo de reacción. La actividad nematicida del compuesto de acuerdo con la invención fué establecida, entre otros, mediante el siguiente experimento.

Semillas de guisantes secas fueron colocadas en una dispersión acuosa de la substancia durante 24 horas, después de lo cual fueron enjuagadas bajo agua corriente durante 15 minutos. Las cubiertas de las semillas fueron luego separadas de las semillas e incubadas una por una entre lóbulos de semillas con una gota de suspensión C.M.C. de *Ditlenchus dipsaci* (aproximadamente 40 lombrices por gota). Las semillas fueron luego colocadas en suelo húmedo para su germinación y almacenadas a aproximadamente 23°C. Después de una quincena, se evaluó el grado de infección de los tallos de se



milla, que se manifestaba por sí mismos en un engrosamiento del tallo por arriba del suelo y a menudo también en deformaciones de las hojas.

5 Usando varias concentraciones de la substancia activa, podía determinarse la dosis mínima mediante la cual se obtenía una protección completa. Se encontró que a 62,5 ppm de substancia activa se lograba una protección del 100% y a 15  $\frac{5}{8}$  ppm una protección del 85%.

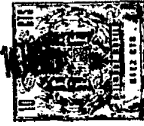
10 La actividad insecticida fué determinada, entre otros, mediante los siguientes experimentos;

Hojas de papa fueron sumergidas en una dispersión acuosa de la substancia activa. Los tallos fueron colocados en frascos que fueron llenados con una solución nutritiva. Después que el depósito se había secado, se colocaron sobre 15 las plantas cilindros de plástico y las plantas fueron luego infectadas con 10 larvas de escarabajo colorado de papa (*leptinotarsa decemlineata*) tercera etapa. Se determinó porcentaje de mortalidad de los escarabajos en varias concentraciones de la substancia activa. Se encontró que la substancia de acuerdo con la invención producía un 100% de mortalidad a una 20 concentración tan baja como 3 ppm. Siete días después del tratamiento las plantas fueron nuevamente infectadas y todavía se obtuvo una mortalidad de 100%.

25 Con fines de comparación se realizó el mismo experimento con el compuesto insecticida conocido 3,5-dimetil-4 dimetilminofenil-N-metilcarbamato y se encontró que con este compuesto la concentración debía ser aumentada aproximadamente 100 veces a fin de lograr el mismo resultado.

30 Se encontró una actividad particularmente intensa del compuesto de acuerdo con la invención, también contra

15 JUL



otros escarabajos, por ejemplo el gorgojo del algodón, el  
escarabajo de polen, y el gorgojo de repollo.

Los agentes de acuerdo con la invención compren-  
den las formas de aplicación usual, en que la substancia  
5 fungicida es mezclada con, o disuelta en, un excipiente só  
lido o líquido al que puede ser agregada una substancia ac  
tivadora de superficie o un agente dispersante o un adhesiu  
vo, por ejemplo, polvos, aerosoles generadores de humo, dis  
persiones y emulsiones. En el caso de dispersiones y emulsion  
10 nes, preferiblemente se usa agua como diluyente en la que son  
preparadas, como composiciones primarias, polvos fácilmente  
dispersables en agua, polvos humectables y aceites emulsifica  
bles en agua o pastas, como agentes pesticidas y que son  
diluidas con agua solamente poco antes o durante la pulveri-  
15 zación.

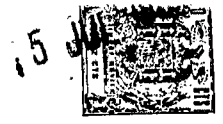
La concentración de la substancia activa en los  
agentes de acuerdo con la invención consecuentemente pueden  
variar dentro de límites amplios, por ejemplo de 95% en pe-  
so en un polvo humectable que podría contener, además de la  
20 substancia activa, solamente un agente dispersante hasta,  
por ejemplo, 0,001% en peso en un líquido acuoso que debe  
ser pulverizado.

Se obtienen polvos de acuerdo con la invención  
mezclando íntimamente, por ejemplo moliendo juntos, la substa  
25 tancia activa de la fórmula I con una substancia excipiente  
sólida, inerte, por ejemplo en una concentración de 1 a 50%  
en peso. Como ejemplos de excipientes sólidos adecuados pue-  
den mencionarse, talco, caolín, arcilla, tierra de diatoméas,  
dolomita, yeso, tiza, bentonita o atapulgita y mezclas de és  
30 tas y substancias similares. Como alternativa pueden usarse



excipientes orgánicos, por ejemplo, cáscaras de nuez moli -  
das.

Los polvos humectables de acuerdo con la invención  
contienen la substancia activa de la fórmula I al menos un  
5 agente dispersante, para cuyo fin deben ser tenidos en cuen-  
ta, por ejemplo, los agentes conocidos tales como sulfonatos  
de lignina, sulfonatos de alquilnaftaleno, además preferible-  
mente también un agente humectante, para cuyo fin deben ser  
tenidos en cuenta, los sulfatos de alcoholes grasos, alqui-  
10 aril-sulfonatos o productos de condensación de ácidos grasos  
por ejemplo los conocidos bajo la marca "Igepon"; añadiéndose  
se preferiblemente un excipiente sólido inerte a tal mezcla.  
Por ejemplo, se obtiene un polvo humectable mezclando la sub-  
stancia activa con 1 a 5 partes en peso de un agente disper -  
15 sante, 1 a 5 partes en peso de un agente humectante y 10 a  
80 partes en peso de uno de los excipientes sólidos inertes  
antes mencionados. Para la preparación de aceites miscibles,  
el compuesto activo es disuelto o finamente dividido en un  
solvente adecuado que preferiblemente es poco soluble en  
20 agua y a esta solución se le agrega un emulsificador. Solven-  
tes adecuados son, por ejemplo, xileno, tolueno, destilados  
de petróleo, que son ricos en aromáticos, por ejemplo nafta-  
solvente, destilados de aceite de alquitrán y mezclas de es-  
tos líquidos. Como emulsificadores pueden usarse, por ejem-  
25 plo, éteres de alquilfenoxipoliglicol, éteres de ácidos gra-  
sos y polioxietilen sorbitano o ésteres de ácidos grasos y po-  
lioxietilen-sorbitol. La concentración del compuesto activo  
en estos aceites miscibles no está limitada a límites estre-  
chos y puede variar, por ejemplo, entre 2 y 50% en peso. Ade-  
30 más de estos polvos humectables y aceites miscibles puede ser



mencionado, como una composición primaria altamente concentra  
 da, una solución de la substancia activa en un líquido real -  
 mente miscible con agua, por ejemplo, acetona, solución a la  
 que se agrega un agente dispersante y, si fuera deseable, un  
 5 agente humectante. Cuando es diluída con agua poco antes o  
 durante la pulverización, se forma una dispersión acuosa de  
 la substancia activa.

La atomización y pulverización de los agentes de  
 acuerdo con la invención se realiza de la manera usual en una  
 10 concentración adecuada que no está restringida a límites es -  
 trechos y puede estar comprendida, por ejemplo, entre 0,01 y  
 5 y como regla entre 0,01 y 0,5% en peso.

Una preparación de un aerosol de acuerdo con la in-  
 vención se obtiene de la manera usual incorporando la substan-  
 15 cia activa, si fuera deseable en un solvente, en un líquido  
 volátil que se usará como propelente, por ejemplo, la mezcla  
 de derivados cloro-fluorados de metano y etano, comercialmen-  
 te disponible bajo la marca "Freon".

Generadores de humos, esto es, preparaciones que  
 20 desarrollan un humo fungicida durante el quemado, se obtienen  
 incorporando la substancia activa de fórmula I en una mezcla  
 combustible que contiene, por ejemplo, un azúcar o madera co-  
 mo combustible preferentemente molidas, una substancia para  
 mantener la combustión, por ejemplo nitrato de amonio o clo-  
 25 rato de potasio, y además una substancia para retardar la com-  
 bustión, por ejemplo, caolín, bentonia y/o ácido silícico co-  
 loidal.

Además de los ingredientes antes mencionados, los  
 agentes de acuerdo con la invención también pueden contener  
 30 otras substancias conocidas para ser usadas en este tipo de



agentes.

Por ejemplo, un lubricante tal como estearato de calcio o estearato de magnesio, puede ser agregado a un polvo. Como alternativa, por ejemplo, "adhesivos" tales como derivados celulósicos de alcohol de polivinilo, u otros materiales colodiales, tales como caseína, pueden ser agregados a fin de mejorar la adherencia de los agentes pesticidas a la superficie que debe ser protegida.

A fin de que la invención pueda ser fácilmente llevada a la práctica, la misma se describirá a continuación en mayores detalles con referencia a los siguientes ejemplos específicos.

EJEMPLO 1:

Preparación de la sustancia activa:

A una solución de 36 gr. de 3,5-dimetil-4-dimetilaminometilfenol en 100 ml de éter etílico seco se agregaron unas pocas gotas de trietilamina y 12,5 gr. de isocianato de metilo. La mezcla fue mantenida a temperatura ambiente durante 24 horas. El éter fue luego eliminado por destilación y el residuo cristalizado en éter de petróleo (60-80°).

Se obtuvieron 42 g. de N-metilcarbamato de 3,5-dimetil-4-dimetilaminometilfenilo (fórmula I) de punto de fusión 94-95°C.

La sustancia de partida del ejemplo 1, el 3,5-dimetil-4-dimetilaminometil-fenol, fue obtenida de la manera siguiente:

Una solución de 68 gr. de 3-5-dimetilanisol en 125 ml de benceno y 125 ml de ácido clorhídrico concentrado fue saturada con HCl gaseoso a 5°C. Dentro de dos horas y



con agitación vigorosa, se agregó, a gotas, una solución de 15 gramos de paraformaldehído en 225 ml de ácido clorhídrico concentrado. Durante la adición, la temperatura fue mantenida entre +4°C y +8°C, haciéndose pasar una corriente débil de gas. HCl. Después de la adición se continuó la agitación durante otra hora a aproximadamente 8°, después de lo cual agregáronse a la mezcla de reacción 100 ml de benceno y 200 gr de hielo. La capa orgánica fue separada y lavada 3 veces con 100 ml de agua fría. La capa bencénica fue secada sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y luego filtrada. El filtrado fue agregado a una solución de 50 gr. de dimetilamina en 250 ml de benceno. Después de dejar reposar la mezcla a temperatura ambiente durante 24 horas, la misma fué calentada a 40-50°C durante tres horas. Luego se separaron por destilación a presión normal el exceso de dimetilamina y gran parte del benceno. Al residuo se agregaron 250 ml de benceno, después de lo cual la base fué extraída, con ácido clorhídrico 4 N. La capa acuosa fue separada y luego intensamente alcalinizada con una solución concentrada de NaOH. La base fue extraída con éter. La solución etérea fue secada sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> después de lo cual el solvente fue separado por destilación. El residuo fue destilado a presión reducida. Rendimiento 42% de la cantidad teóricamente posible. Rango de ebullición 133-140°C/12-13 mm Hg - 27 gr de 3-5-dimetil-4-dimetilaminometil-anisol en 110 ml de HBr al 48% fueron reclusos durante 10 horas. La solución fue evaporada hasta sequedad al vacío, después de lo cual se agregaron 50 ml de agua. La solución fue intensamente alcalinizada por la adición de 60 ml de NaOH 4N. La solución fue luego extraída dos veces con 100 ml de éter.



La solución acuosa fue luego extraída con éter en forma continua. La evaporación de este extracto etéreo y la cristalización del residuo en benceno-éter de petróleo 1 : 1, produjeron 15 gr de 3-5-dimetil-4-dimetil-aminometilfenol con punto de fusión 105-107°C.

Ejemplos de agentes que contienen el compuesto de acuerdo con el ejemplo 1 como sustancia activa, son:

EJEMPLO 2:

10 25 partes en peso de sustancia activa  
 40 partes en peso de arcilla  
 25 partes en peso de caolín  
 7 partes en peso de Polyfon H(West Virginia Cy), y  
 3 partes en peso de oleil N-metiltaurato de sodio,  
 15 fueron molidas en un molino para formar un polvo humectable.

EJEMPLO 3:

Un aceite miscible en agua se obtiene incorporando 25 partes en peso de la sustancia activa junto con 5 partes en peso de una mezcla (1 : 1) de éter de alquilfenol-poliglicol y dodecil benceno sulfato de calcio en 70 partes en peso de xileno.

EJEMPLO 4:

25 Se prepara un generador de humo que contiene;  
 16 gr de sustancia activa  
 15 gr de madera de sándalo  
 12 gr de polvo de madera  
 3 gr de ácido silícico coloidal  
 30 4 gr de bentonita y

315364



40 gr de nitrato de amonio.

EJEMPLO 5:

5 Para preparar un aerosol, 10 gr de substancia acti  
va son disueltos en 20 ml de cloruro de metileno e incorpora  
do en 80 gr. de Freon.

EJEMPLO 6:

10 Se prepara un polvo moliendo 3 gr de la substancia  
activa, junto con 10 gr de arcilla y 87 gr. de talco.

Variaciones tanto en la composición de los agentes  
como en su uso, son conocidas en el campo del combate de  
mohos y también es conocido que es posible establecer lími -  
tes absolutos para las cantidades de fungicidas que podrían  
15 usarse en todas las circunstancias.

En general puede decirse que, cuando se usan 0,02  
a 10 gr de substancia activa por m<sup>2</sup> se alcanza un efecto su-  
ficiente. Cuando se pulverizan plantas en general será sufi-  
ciente una cantidad de 0,2 a 8 kg por hectárea.

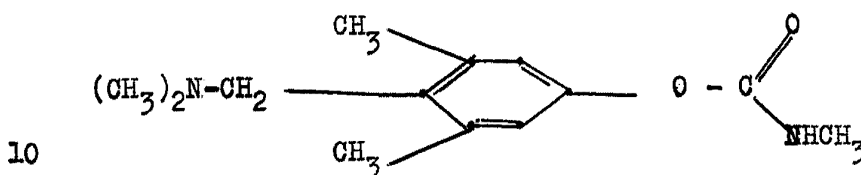
20 La presente solicitud que corresponde a la presen-  
tada en Holanda, con fecha 17 de Julio de 1.964, bajo el N<sup>o</sup>  
6408165, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigen-  
te Estatuto sobre Propiedad Industrial.

315364



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

5 1.- Un método de preparación de composiciones pesticidas, caracterizado porque se prepara un compuesto de la fórmula



de acuerdo con operaciones ya conocidas o análogas para la preparación de este tipo de compuestos, y porque luego se mezcla dicho compuesto con un excipiente sólido o líquido o se disuelve en este último.

15 2.- Un método de preparación de composiciones pesticidas.

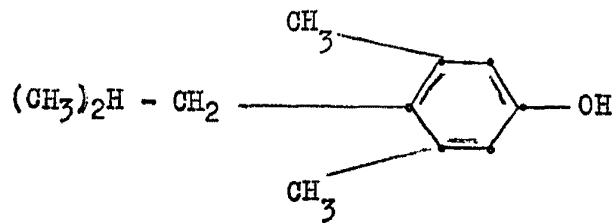
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

20 La presente Memoria consta de diez hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

1 DICIEMBRE  
Albano de Elzaburu  
Pat. Edores

34334



5 se hace reaccionar con tiocianato de metilo o con cloruro de ácido monometil carbámico.

5.- Un método de preparación de composiciones pesticidas, caracterizado porque el compuesto utilizado en la reivindicación 1 es mezclado con o disuelto en un excipiente sólido o líquido.

10 6.- Un método para reprimir organismos nocivos usando compuestos pesticidas.

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

15 La presente Memoria consta de once hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 1 ABR. 1966

Alberto de ...  
Por Poder...

315364