



19 AGO 1966

322860

MEMORIA DESCRITTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de ...

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: S.A.R.I.A. - Società Azionaria
Industrie Agricolo-Farmaceutiche.

RESIDENCIA: Piazza San Francesco, 7 BOLOGNA

TITOLI

ENUNCIADO: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE ...

... FITO-FARMACOLOGICAS, ESPECIALMENTE ...

Fecha de Patente ... 2962/65 del ...

BAD ORIGINAL



322860

1 Se sabe ya que la lucha contra los estragos criptogámicos exige
a los investigadores esfuerzos financieros y experimentales importan-
tes. Los resultados obtenidos no son plenamente satisfactorios y las
infecciones oídicas constituyen todavía, a pesar de los sensibles pro-
5 gresos realizados hasta ahora, una razón válida de los importantes pro-
blemas que han de tenerse en cuenta para consagrarse a los cultivos
frutícolas: estos problemas son mucho mayores cuando se trata de culti-
vos frutícolas en gran escala industrial.

10 En efecto, en el caso de una gran concentración, especialmente
de plantas jóvenes en la fase más delicada del ciclo vegetativo de su
crecimiento, las posibilidades de difusión son rápidas y desastrosas;
los estragos de la infección aumentan del mismo modo. Hasta ahora, los
productos más activos utilizados son, entre los ésteres, el crotonato
de dinitrocaproilfenilo y, entre las sales, la sal diciclohexilamínica
15 del 2,4-dinitro-6-ciclohexilfenol. Entre éstos se encuentran los pro-
ductos más modernos, despreciando el azufre, ventilado (expuesto al
aire) o coloidal, que desde ahora presenta un interés limitado, debido
a los modestos resultados obtenidos y a los grandes peligros de que
pueda ocasionar quemaduras a las plantas cuando se dan condiciones at-
20 mosféricas particulares.

 Se ha comprobado que los compuestos más activos considerados has-
ta ahora son: los dinitroalcoholifenoles "sustituídos" y no los dinitro-
alcoholifenoles "simples".

25 Los dinitroalcoholifenoles "no sustituidos" poseen una fitotoxi-
cidad tan elevada que se les debe considerar más bien como herbicidas
(y emplearlos como tales) que como antioidicos farmacológicos verdade-
ros propiamente dichos.

 Estos dinitroalcoholifenoles destruyen las esporas oídicas pero
dañan irremediabilmente a las plantas así tratadas y constituyen por lo
30 tanto un remedio peor que la enfermedad.



322860

1 En resumen, se deduce de la técnica anterior que el empleo de dinitroalcoholifenoles como antioídicos sería únicamente posible si se introdujeran en su molécula sustituyentes capaces de reducir la toxicidad sin actuar por ello en detrimento de la actividad antioídica.

5 Estos dinitroalcoholifenoles son demasiado fitotóxicos y sólo dan buenos herbicidas.

10 Se ha realizado un importante trabajo experimental tanto en laboratorio como en estufa y al aire libre con intención de determinar, si no el mecanismo de acción, por lo menos las condiciones críticas con objeto de poder distinguir entre los dos efectos, contradictorios entre sí, de fitotoxicidad y actividad antioídica de los dinitroalcoholifenoles.

15 Se ha tratado de determinar en la aplicación práctica de los alcoholidinitrofenoles en agricultura donde terminaría la acción favorable (acción antioídica) y donde comenzaría la acción dañina (fitotoxicidad).

20 Las investigaciones han permitido comprobar, no sin sorpresa, que existe una zona de transición entre el desarrollo de la acción antioídica y el comienzo de la fitotoxicidad y que esta zona de transición ofrece un margen de seguridad bastante amplio que permite, por primera vez, el empleo práctico de los alcoholidinitrofenoles tal cuales (no sustituidos), ahorrando las costosas operaciones de esterificación o, de cualquier forma, la introducción de grupos sustituyentes anti-tóxicos.

25 La presente invención tiene por objeto obviar estos inconvenientes y se refiere a composiciones fitofarmacológicas, especialmente antioídicas, composiciones caracterizadas por un ingrediente activo tal como un alcoholidinitrofenol cuya cadena alcoholica unida al anillo fenólico está constituida por siete átomos de carbono por lo menos, lo
30 que permite obtener composiciones no fitotóxicas de gran eficacia.



322860

1 Según una característica de la invención, la composición anti-
ofídica no fitotóxica consta de un alcohol dinitrofenol del grupo cons-
tituido por 2-n-heptil-4,6-dinitrofenol, 4-n-heptil-2,6-dinitrofenol,
2-n-octil-4,6-dinitrofenol, 4-n-octil-2,6-dinitrofenol, 2-n-nonil-4,6-
5 dinitrofenol, 4-n-nonil-2,6-dinitrofenol, 4-isononil-2,6-dinitrofenol
y 4-di-isobutil-2,6-dinitrofenol.

 Según la invención, se comprueba que la fitotoxicidad de los al-
cohol dinitrofenoles empleados sin más modificaciones se atenúa mucho
cuando los átomos de carbono que constituyen la cadena alcohólica son
10 por lo menos siete y que este comportamiento es independiente de la po-
sición de la cadena alcohólica en el anillo fenólico así como de la na-
turalidad de dicha cadena alcohólica, sea saturada o no, recta o ramifi-
cada, y además que los alcohol dinitrofenoles que pertenecen al grupo
identificado más arriba pueden ser mezclados sin inconveniente con to-
15 dos los antiparasitarios conocidos en la industria y que, en particular,
pueden ser mezclados perfectamente con los aceites parafínicos, contra-
riamente a lo que ocurría con los antiofídicos conocidos cuyos ingredien-
tes eran alcohol dinitrofenoles esterificados o salificados.

 Se preparan las composiciones antiofídicas en forma pulverulenta
20 o líquida, conteniendo como ingredientes activos los alcohol dinitrofe-
noles cuya cadena alcohólica, cualquiera que sea su estructura, aunque
situada en el anillo fenólico, contenga por lo menos siete átomos de
carbono.

 Se preparan composiciones antiofídicas en fase líquida que son
25 perfectamente miscibles con los aceites minerales parafínicos.

 Se preparan composiciones antiofídicas a base de alcohol dinitro-
fenoles miscibles sin inconveniente con otros antiparasitarios.

 De preferencia se emplean como ingredientes activos antiofídicos
los siguientes:

30 2-n-heptil-4,6-dinitrofenol;



322860

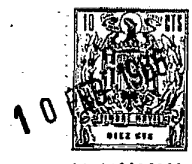
- 1 4-n-heptil-2,6-dinitrofenol;
- 2-n-octil-4,6-dinitrofenol;
- 4-n-octil-2,6-dinitrofenol;
- 2-n-nonil-4,6-dinitrofenol;
- 5 4-n-nonil-2,6-dinitrofenol;
- 4-isononil-2,6-dinitrofenol;
- 4-di-isobutil-2,6-dinitrofenol.

Se utilizan especialmente dos tipos principales de compuestos fitofarmacológicos: composiciones pulverulentas a aplicar por espolvoreo sobre las hojas o yemas y compuestos a emplear por aspersión en forma líquida. Puesto que según los resultados experimentales obtenidos es lógico pensar que los compuestos preferidos, dados en la lista anterior, son prácticamente equivalentes, se adoptará en el texto de la descripción el término "dinitroalcohilfenoles" para indicar cualquiera de éstos o mezclas de dos o varios de ellos. Cuando queramos referirnos a un compuesto particular, éste será individualizado por su fórmula química.

Según un aspecto particular de la invención, se consideran composiciones antioídicas pulverulentas que contienen estos ingredientes activos antioídicos cuyo peso no es superior al 5 % con respecto al peso total de los ingredientes de la mezcla pulverulenta.

Otro aspecto particular de la invención prevé compuestos que puedan ser dispersados en el agua y, en este caso, para tener en cuenta la dilución final, la concentración del ingrediente activo alcohol-dinitrofenólico en la composición a dispersar, en estado seco antes de su dispersión en el agua, no será inferior al 25 % en peso con respecto al peso de la mezcla a dispersar.

En una y otra de las realizaciones de la invención ahora individualizadas cuantitativamente, es útil advertir que los porcentajes indicados son críticos: de hecho, hay que establecerlos mediante la prác-



322860

1 tica y una experimentación prolongada y constituyen por lo tanto una característica esencial de la presente invención.

Los restantes ingredientes pueden ser cualesquiera y su fórmula responde a las normas usualmente adoptadas en la materia. Así, se pueden emplear agentes humectantes, dispersantes, emulsionantes y rellenos minerales o inertes para disminuir el costo y aumentar la superficie de dispersión.

El procedimiento conforme a la invención queda descrito en los ejemplos dados a continuación, que no son limitativos.

10 Ejemplo 1

Composición tipo de mezcla para pulverización en seco

Ya se ha dicho que el porcentaje en peso de alcohol dinitrofenol no debe ser superior al 5 % del total.

Una composición típica indicativa podría ser la siguiente:

15	Alcohol dinitrofenol - definido anteriormente	4 partes en peso
	Benzosulfonato cálcico	2 " " "
	Nonilfenilpolietoxietanol	1 " " "
	Bentonita	23 " " "
20	Harina fósil	70 " " "

Ejemplo 2

Son válidas las mismas indicaciones dadas al comienzo del Ejemplo 1.

25	Alcohol dinitrofenol	2 partes en peso
	Octilfenilpolietoxietanol	1 " " "
	Lignosulfito cálcico	1 " " "
	Arcilla pirofilitica	36 " " "
	Caolín	60 " " "

Ejemplo 3

30 Composición tipo para empleo en fase líquida (dispersión)



322860

1 Se recuerda una vez más que el porcentaje de alcohol dinitrofenol para mezcla a emplear en fase líquida no debe ser inferior al 25 % del peso de la mezcla total, seca, antes de su uso.

	Alcohol dinitrofenol	25 partes en peso
5	Benzosulfonato cálcico	8 " " "
	Nonilfenilpolietoxietanol	12 " " "
	Harina fósil	25 " " "
	Bentonita	30 " " "

10 Para la aplicación práctica de una composición de este género, se diluye en agua, a razón de 80-120 gramos de la composición seca en 100 litros de agua, de forma que la composición contenga el 25 % en peso de alcohol dinitrofenol en seco; es evidente que se empleará una cantidad proporcionalmente inferior si la concentración de alcohol dinitrofenol es mayor en la mezcla seca.

15 Ejemplo 4

Composición tipo para empleo en fase líquida (solución)

A veces conviene preparar una mezcla base en forma de solución que será diluida en el momento de su empleo.

Esta solución se prepara con disolventes orgánicos inertes.

20 Un ejemplo tipo de solución a diluir en el momento de su empleo es el siguiente, estando siempre indicados en peso las partes y porcentajes.

	Alcohol dinitrofenol	25 partes en peso
	Nonilfenilpolietoxietanol	6 " " "
25	Octilfenilpolietoxietanol	4 " " "
	Benzosulfonato cálcico	2 " " "
	Metilisobutil cetona	3 " " "
	Xilol	60 " " "

30 Se diluye una composición de este tipo en agua a razón de 80 - 120 gramos por 100 litros de agua, dado que contiene en estado no di-



322860

1 luido el 25 % de alcohildinitrofenol activo.

Ejemplo 5

Composición a emplear en estado líquido (solución)

5 El presente Ejemplo se refiere a una solución más concentrada que la del Ejemplo 4; en efecto, mientras que aquélla contenía el 25 % de alcohildinitrofenol activo, ésta contiene siempre, en estado no diluido, el 50 %.

	Alcohildinitrofenol	50 partes en peso
	Nonilfenilpolietoxietanol	10 " " "
10	Octilfenilpolietoxietanol	7 " " "
	Benzosulfonato cálcico	3 " " "
	Metilisobutilcetona	8 " " "
	Panasol (disolvente a base de alcohol-naftalina)	22 " " "

15 En la aplicación práctica, se diluirá esta solución antes de aplicarla a la planta infestada, a razón de aproximadamente la mitad de la concentración aconsejada en el Ejemplo 4 anterior, lo que quiere decir de 40 a 60 gramos por 100 litros de agua.

20 Entre los síndromes fitopatológicos donde las composiciones de acuerdo con la presente invención dan muy buenos resultados y que merece la pena que sean combatidos de forma completa, se encuentran los debidos a los micro-organismos fitopatógenos siguientes: Photsphaerá leucotrica, Erisiphe graminis, Erisiphe cichoracearum, Uncinula necator, Sphaerotheca pannosa, Erisiphe polygoni, Oidium tabaci, Oidium tingitanum, Oidium leucoconium.

25 Así pues, en general, las composiciones según la invención son aptas para combatir todas las afecciones indicadas u oidio-similares conocidas vulgarmente como "mal blanco".

30 Con objeto de ensayar prácticamente la eficacia de las composiciones de acuerdo con la presente invención contra las afecciones debi-



322860

1 das al oidio y a criptógamas, se han realizado numerosos ensayos experimentales ya sea en estufa o al aire libre.

En los Ejemplos que siguen se describen algunos de estos numerosos ensayos:

5

Ejemplo 6

Comparación entre el p-nonildinitrofenol y el crotonato de caproildinitrofenol en la lucha contra la Photosphaera leucotrica del manzano

Fueron tratados unos manzanos de la variedad "Black Ben Davis", de 15 años de edad, después de haber sido divididos en tres lotes, con p-nonildinitrofenol y con crotonato de caproildinitrofenilo (antioídico comercial), dejando a los testigos respectivamente sin tratamiento.

Todas las plantas habían estado atacadas por la enfermedad durante varios años. Se adoptó, tanto para el producto de la invención como para el producto comercial, una concentración de 0,10 % de producto activo en la composición rociada (o esparcida con regadera).

El regado se realizó con una motobomba a 15 atmósferas y se dieron diez riegos desde el principio de la primavera a comienzos del verano, a intervalos de diez días entre cada dos riegos.

Las observaciones realizadas permitieron comprobar que los árboles testigo estaban fuertemente infestados, mientras que los tratados con p-nonildinitrofenol presentaban un porcentaje de infección claramente inferior al de las plantas tratadas con crotonato de caproildinitrofenilo.

El estudio estadístico de los datos, omitido aquí por razones de brevedad, ha demostrado que la infección después de los tratamientos de las plantas tratadas con p-nonildinitrofenol se encontraba con respecto a la infección de las plantas tratadas con crotonato de caproildinitrofenilo en la relación de 1,3 a 1,8. En otros términos, puede decirse aproximadamente que la infección de las plantas tratadas con una composición de acuerdo con la invención es inferior casi en un 30 % a la de



322860

1 las tratadas con el producto antioídico comercial.

5 Todavía es necesario añadir que con el p-nonildinitrofenol, de acuerdo con la invención, se puede preparar una mezcla con aceites parafínicos, como se ha hecho en este caso, mientras que tal práctica sería imposible con el crotonato de caproildinitrofenilo porque, en este caso, la mezcla resultante sería sin ninguna duda fitotóxica.

Ejemplo 7

Prueba de actividad biológica realizada sobre el oidio de las cucurbitáceas (Erisiphe Cichoracearum)

10 Se han realizado ensayos en estufa sobre plantas jóvenes de pepino cuando dichas plantas se encuentran en el periodo inicial de su ciclo vegetativo (pequeñas hojas cotiledóneas).

15 Se efectuaron, con micro-regaderas, aspersiones sobre las plantitas hasta goteo, empleándose los compuestos alcoholidinitrofenólicos siguientes: 2-n-heptil-4,6-dinitrofenol; 4-n-heptil-2,6-dinitrofenol; 2-n-octil-4,6-dinitrofenol; 4-n-octil-2,6-dinitrofenol; 2-n-nonil-4,6-dinitrofenol; 4-isononil-2,6-dinitrofenol y 4-di-isobutil-2,6-dinitrofenol.

20 Los ensayos se realizaron a diferentes concentraciones que variaban entre 0,05 y 0,0125 % de la solución que contiene el 25 % de ingrediente activo alcoholidinitrofenol.

25 Al cabo de 12 horas de haber regado con la solución alcoholidinitrofenólica, las plantitas (retoños) fueron infectadas artificialmente con esporas de Erisiphe Cichoracearum hasta que llegaron a una concentración de 200.000 conidios por cm³.

30 De los ensayos ejecutados (recogida de manchas sobre los cotiledones con relación a las plantas jóvenes tratadas) se ha podido deducir que las composiciones antioídicas preparadas de acuerdo con los datos de la presente invención son perfectamente capaces de controlar la infección oídica, incluso a dosis extremadamente bajas, por ejemplo, a



322860

1 la dosis del 0,003 % del principio activo sobre el total.

Ejemplo 8

Ensayos variados de fitotoxicidad sobre plantas jóvenes de manzano silvestre procedentes de gérmenes sobre apio y tabaco Burley

5 Estos ensayos han sido realizados a temperaturas y humedades ambiente normales y con dosis de alrededor de 0,1 % de una solución emulsionable que contiene el 25 % de alcohol dinitrofenol activo.

10 Las plantas, en pleno desarrollo vegetativo, fueron regadas con micro-regadera hasta goteo y mantenidas en un ambiente a $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ y con una humedad relativa del $80\% \pm 10\%$.

Al cabo de cinco días fueron efectuadas las recogidas y se observó que los compuestos alcohol dinitrofenólicos empleados (los mismos que figuran en la lista del Ejemplo anterior) no habían ejercido acción fitotóxica sobre las jóvenes plantas tratadas.

15 No obstante, para observar un ligero efecto fitotóxico aunque fuera limitado - debido únicamente al 2-n-heptil-4,6-dinitrofenol - sobre las plantas jóvenes fué necesario triplicar la concentración de producto activo; por otra parte, una concentración de este género está muy lejos de la que se debe emplear en la práctica. En efecto, la dosis que se aconseja en la práctica es la de 0,1 % de solución emulsionable que
20 contenga el 25 % de producto activo y corresponde a la dosis ya indicada a propósito del Ejemplo 4 anterior, o bien corresponde a 100 gramos de solución emulsionable en 100 litros de agua.

25 Se ha demostrado que no existe peligro alguno de fitotoxicidad puesto que para observar el comienzo de la misma es necesario por lo menos triplicar las dosis normales de empleo aconsejadas.

30 Además de los ensayos descritos más arriba, se han realizado también algunas experiencias a temperaturas más elevadas (alrededor de los 35°C): por otra parte, los efectos fitotóxicos no son de preocupar y como tales no causan daños a las plantas adultas, excepto en algunos ca



322860

1 sos esporádicos.

5 Sin embargo, a este respecto, no debe olvidarse que ya a 30 °C de temperatura ambiente media, las esporas del género oidio (por ejemplo el oidio del manzano) son inhibidas por el calor y por lo tanto no sería necesario practicar tratamientos antioídicos en tales condiciones ya que las condiciones naturales son suficientes para impedir la proliferación del parásito. No obstante, para cerciorarse, se ha querido realizar tales ensayos.

10 Para terminar, se han hecho ensayos con soluciones emulsionables de aceites parafínicos (hasta el 80 % de aceite parafínico en agua) y no solamente se ha obtenido una posibilidad perfecta de mezcla sino también la ausencia práctica de efectos fitotóxicos.

15 Quede bien entendido que la invención no se encuentra limitada a los ejemplos de realización descritos y representados en todo lo anterior, a partir de los cuales se podrán prever otras variantes sin salirse por ello de los límites de la invención.

En resumen, la patente de invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

20

25

30



1. Procedimiento de preparacion de composiciones biocidas, especialmente anticidas, caracterizado por la operacion de mezclar intimamente por lo menos un ingrediente activo tal como un alcoholodinitrofenol cuya cadena alifatica esta unida al anillo fenolico y constituida por siete atomos de carbono por lo menos, con agentes humectantes, dispersantes, emulsionantes o inertes, y eventualmente solventes o diluentes. Las composiciones no contengan mas del 5% en peso de alcoholodinitrofenol como ingrediente activo cuando dichas composiciones sean empleadas en estado seco y mas del 3% en peso de alcoholodinitrofenol como ingrediente activo cuando dichas composiciones sean empleadas como composiciones acuosas emulsionables.

2. Procedimiento segun la reivindicacion 1, caracterizado por que el ingrediente activo es un alcoholodinitrofenol del grupo constituido por el heptil-4,6-dinitrofenol, 4-n-heptil-2,6-dinitrofenol, 2-n-octil-4,6-dinitrofenol, 2-n-octil-2,6-dinitrofenol, 2-n-nonil-4,6-dinitrofenol, 2-n-nonil-2,6-dinitrofenol, 4-isononil-2,6-dinitrofenol y 4-n-decil-2,6-dinitrofenol.

3. Procedimiento segun las reivindicaciones 1 y 2 caracterizado por el hecho de comprender la operacion de añadir al menos un ingrediente activo y inertes mencionados en las reivindicaciones un aceite parafinico emulsionable como emulsionante para las composiciones destinadas a ser empleadas en estado liquido.

4. Procedimiento segun una cualquiera o mas de las reivindicaciones precedentes caracterizado por el hecho de que los ingredientes activos se mezclan intimamente mezclados al ingrediente activo alcoholodinitrofenol con siete atomos de carbono por lo menos en su cadena alifatica unida al anillo fenolico son ingredientes del grupo constituido por, benzosulfonato calcico, octilalpolietoxim, nonil-

25

30

322860



1966

metanol, lantona, fosil, ...
caolin, metilisobutil cetona, xilol y disolvente a base de
oleo hidroftalina.

5. Se reivindica por el presente el objeto sobre el que se
trata en la presente de Invenccion que se solicita: "PROCEDIMIENTO DE
PREPARACION DE COMPOSICIONES FOTODUPLICADORAS LOGICAS, PARA
REPLICAR DOCUMENTOS".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente
solicitud descriptiva que consta de cuatro paginas.

10 de Mayo de 1966

ESTADOS UNIDOS MEXICANOS
SECRETARIA DE ECONOMIA

15

20

25

30