



CAS 5a - 2553<sup>+</sup>

350546

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

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN AGENTE DE CONSERVACION" ,  
a favor de la firma suiza AGRIPAT, S.A., residente en BASILEA  
(Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos agentes de conservación para partes vegetales comestibles y al procedimiento para conservar partes vegetales comestibles con empleo de sales microbicidas de la 5-acetil-8-hidroxiquinolina.

5. Con el concepto de "partes vegetales comestibles" se entienden, en el cuadro de esta exposicion, las flores, semillas, frutos, hojas, brotes, raíces, tuberculos y bulbos de



las plantas útiles, preferentemente de las plantas que sirven de alimento y fruición.

En la literatura se han dado a conocer una serie de materias activas microbidas para la conservacion de los frutos, por ejemplo el difenilo, las sales alcalinometalicas del o-hidroxi-difenilo, del cloro-hidroxidifenilo y de la salicilalnilida, la tiourea, el anhídrido sulfuroso, el dióxido de carbono, etc. (Ullmann, 3ª edicion, volumen 11, 1960, paginas 440-462). Pero tales substancias satisfacen solo parcialmente

10. las exigencias planteadas, pues tienen amplitud y tiempo de accion demasiado escasos, toxicidad demasiado alta para los animales de sangre caliente o un olor desagradable.

Ahora se ha descubierto que sales de la 5-acetil-8-hidroxiquinolina con un ácido inorganico fuerte polibasico poseen excelentes propiedades microbidas. Dichas sales son eficaces contra un amplio espectro de microorganismos que atacan a las partes vegetales comestibles despues de la recoleccion. A estos microorganismos pertenecen las bacterias, las levaduras y los hongos. Por este motivo, las nuevas sales son muy valiosas como materias activas en los agentes de conservacion que se emplean, por ejemplo, para los frutos citricos, como las toronjas, las naranjas y los limones, y asimismo los plátanos o bananas, las ananas o piñas de America, los aguacates, los mangos, las guayabas, los lichis, las nueces, las manzanas, las peras, los melocotones o duraznos, los albaricoques,

15.



las ciruelas, las bayas, las batatas, las patatas, los ñames, las remolachas, las cebollas, las ensaladas, las alcachofas, las coles, los espárragos, los hongos comestibles, etc. Estas sales tienen además las propiedades que se requieren por otra parte para las materias activas destinadas a la conservación de los alimentos, es decir, que en la concentración necesaria para conservar los alimentos no son tóxicas y no perjudican el sabor ni el olor de los manjares. Estas sales constituyen compuestos prácticamente neutros y no alteran el pH del sustrato.

Por sales de la 5-acetil-8-hidroxi-quinolina con ácidos inorgánicos fuertes polibásicos deben entenderse en particular las sales de ácidos dibásicos (como el ácido sulfúrico, el ácido fosfórico y el ácido bórico) y las de ácidos polibásicos (como el ácido pirofosfórico). Estas sales no se conocían hasta ahora. La 5-acetil-8-hidroxi-quinolina en sí es conocida por el J. Am. Chem. Soc. 52, 4433 - 4436 (1960), y su actividad fungicida, por la patente alemana nº 961 668. Se sabe además que con el manejo de la 5-acetil-3-hidroxi-quinolina y de su clorhidrato aparece una fuerte acción irritativa sobre la piel y en particular sobre las mucosas. En cambio, las nuevas sales carecen de todo efecto irritante sobre la piel y las mucosas; además, son menos tóxicas y por lo tanto particularmente aptas para el empleo práctico.

Las nuevas sales pueden prepararse por procedimientos



usuales; por ejemplo, mediante reaccion de la 5-acetil-8-hidroxi-quinolina con la cantidad correspondiente de ácido. Son compuestos bien cristalizables y, al contrario de la 5-acetil-8-hidroxi-quinolina, muy estables al aire, asi como en medios neutros o débilmente ácidos. El sulfato de la 5-acetil-8-hidroxi-quinolina tiene el punto de fusion de 237-238<sup>o</sup>, y el fosfato funde a 230-235<sup>o</sup> C (descomposicion).

Para la conservacion de las partes vegetales comestibles entran en cuenta particularmente como materias activas las sales de la 5-acetil-8-hidroxi-quinolina con el ácido sulfurico y el ácido fosforico. Estas dos sales se distinguen por buenas propiedades fungitóxicas. Son solubles hasta cierto grado en el agua y en los disolventes organicos.

La accion fungitóxica de las nuevas sales se ha comprobado en las especies siguientes de hongos

*Penicillium italicum*

*Penicillium digitatum*

*Aspergillus niger*

*Botrytis cinerea*

por medio de la prueba llamada "germinacion de las esporas":

En igualdad de condiciones, se aplican respectivamente 1 cc de una solucion al 0,1 % y 1 cc de una solucion al 0,1 % de las materias activas en un disolvente apropiado (por ejemplo, acetona) sobre dos placas de vidrio respectivas (portaobjetos de 26 x 76 mm). Se evapora el disolvente y entonces que-



da sobre las placas de vidrio un velo uniforme de materia activa. Se inoculan estas placas con esporas de los hongos citados antes y, en cubetas, se las deposita a la temperatura ambiente en una atmosfera casi saturada con vapor de agua. Se cuentan dos veces las esporas germinadas, la primera vez al cabo de 48 horas y la segunda al cabo de 72 horas. En las tablas que siguen se compendian los resultados.

TABLA I

Compuesto	Concen- tracion %	Accion contra					
		Penicillium italicum		Penicillium digitatum		Aspergillus niger	
		48 h	72 h	48 h	72 h	48 h	72 h
fosfato de 5-ace- til-8-hidroxi- quinolina	0,1	++	++	++	++	++	++
	0,01	-	-	++	++	-	-
sulfato de 5-ace- til-8-hidroxi- quinolina	0,1	++	++	++	++	++	++
	0,01	-	-	+	+	-	-
difenilo	0,1	-	-	+	-	-	-
	0,01	-	-	-	-	-	-
o-clorofenil-fe- nolato sodico	0,1	-	-	+	-	-	-
	0,01	-	-	+	-	-	-
disulfuro de te- trametiltiuramo	0,1	-	-	+	+	-	-
	0,01	-	-	+	-	-	-
Control		-	-	-	-	-	-



TABLA II

Compuesto	Concen- tracion %	Botrytis cinerea	
		48 h	72 h
sulfato de 5-acetil-hidroxi- -quinolina	0,1	++	++
	0,01	-	-
difenilo	0,1	-	-
	0,01	-	-
disulfuro de tetrametil- tiuramo	0,1	-	-
	0,01	-	-
control		-	-

Leyendas de las tablas

- ++ inhibicion completa de la germinacion, ocasionada por el remanente de 1 cc de solucíon de materia activa
- 5. + inhibicion del 60 % de la germinación, ocasionada por el remanente de 1 cc de solucíon de materia activa
- ninguna inhibicion de la germinacion.

10. La accion conservadora del sulfato de 5-acetil-3-hidroxi-quinolina se demuestra en patatas infectadas con *Phytophthora infestans* (podredumbre negra).

Se pinchan con alfileres unos tuberculos de patata 48 veces cada uno y luego se los deposita en una suspensíon de zoosporas de *Phytophthora* durante 60 minutos (ensayo 1) y res-



- pectivamente 30 minutos (ensayo 2). Después del secado, se sumerge una parte de los tubérculos así infectados en una solución al 4 % de sulfato de 5-aceto-3-hidroxiquinolina, otra parte en una solución al 0,8 % y una tercera parte en una solución al 1,2 % del mismo sulfato. Terminado el tratamiento, se dejan secar los tubérculos de patata y se los deposita inmediatamente en vermicubita o aserrín húmedos. Para el control, se mondan las patatas al cabo de 18 días y se examina la superficie de los tubérculos para averiguar el ataque de *Phytophthora*.
- 5.
- 10.

Concentración %	Ataque de <i>Phytophthora</i>	
	Ensayo 1	Ensayo 2
0,4	23%	40%
0,8	0%	3%
1,2	0%	0%
sin tratar	33%	75%

- La conservación se efectúa conforme a este invento, aplicando a las partes vegetales comestibles que se han de conservar una capa protectora de las sales. Esto puede realizarse por inmersión, aspersión, lavado o embadurnamiento con preparaciones líquidas o cerosas de las materias activas.
- 15.
- La causa de su ventajosa solubilidad en agua, las nuevas sales microbicidas pueden usarse en muchos casos en forma de solu-



ciones acuosas. Por otra parte es posible mezclar las materias activas con dispersantes inofensivos apropiados (como aceites, grasas o ceras vegetales) y utilizar estas preparaciones dispersables en forma de dispersiones acuosas hasta anhidras.

5.

En calidad de disolventes para las dispersiones de esta índole entran en cuenta los disolventes organicos atóxicos de punto de ebullicion bajo, como los hidrocarburos inferiores, las cetonas, los alcoholes y los eteres.

10.

Las modalidades que a continuacion se exponen para realizar los agentes de este invento tienen por fin explicar el invento; en tanto no se indique expresamente otra cosa, las partes y los porcentajes significan partes en peso y porcentajes en peso.

15.

Pasta

Se muelen y se homogeneizan en una mezcladora

20 partes de sulfato de 5-acetil-3-hidroxi-quinolina,

20 partes de una hidroxietilcelulosa acuosa al 1%,

3 partes de acetilenglicol diterciario y

20.

57 partes de agua destilada,

hasta formar una pasta al 20 %, fluida. Al ser añadida directamente al agua, la pasta se disuelve formando una dispersion lechosa. En una dispersion al 1 % se sumergen naranjas recién cosechadas; se observa al cabo de algunos dias que los frutos

25.

no presentan daños de ninguna clase por causas de microorganismos.



mos.

Concentrado en polvo

Se homogeneizan

5. 95 partes de sulfato de 5-acetil-3-hidroxi-quinolina y  
3 partes de Igepal CA 630<sup>(R)</sup>

o de otro humectante apropiado, de preferencia no iónico, y se muele el conjunto finamente en un molino de pitones. Este concentrado pulverulento no desprende polvillo y se disuelve rápidamente en el agua. Un caldo al 1 %, por ejemplo, proporciona una humectación uniforme de los frutos tratados.

10.

Concentrado para emulsión

Se mezclan

15. 10 partes de fosfato de 5-acetil-3-hidroxi-quinolina,  
15 partes de etoxietanol,  
15 partes de dimetilformamida,  
10 partes de un emulgente constituido por una mezcla de sal cálcica del ácido dodecilsulfónico y nonilfenol-polioxi-etileno (por ejemplo, P 140 HFP<sup>(R)</sup>) y
20. 50 partes de petróleo (de gama de ebullición 230 a 270°),

Esta mezcla constituye un concentrado al 10 % para emulsión, el cual puede diluirse con agua formando emulsiones de cualquier concentración que se desee.

Para tratamiento del moho (por ejemplo, *Penicillium italicum*) se emplea sobre toronjas una emulsión acuosa al 1 %.



Para ello se sumergen los frutos en la emulsion y se los mantiene en ella durante unos segundos. A continuacion se dejan escurrir los frutos y se secan. Mediante este tratamiento se reduce considerablemente el ataque de los hongos y se evita cualquier nueva infeccion.

= . =



N O T A

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 2281/67 del 16 de Febrero de 1967.

5. 1. Procedimiento para preparar un agente de conservación para partes vegetales comestibles, caracterizado en que se hace reaccionar 5-acetil-8-hidroxi-quinolina con un ácido inorgánico fuerte, polibásico, obteniéndose una sal de 5-acetil-8-hidroxi-quinolina, a la cual se incorporan vehículos y/o agentes de distribución apropiados para la conservación de las partes vegetales comestibles.
10. 2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque la sal obtenida es el sulfato de 5-acetil-8-hidroxi-quinolina.
15. 3. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque la sal obtenida es el fosfato de 5-acetil-8-hidroxi-quinolina.
20. 4. Procedimiento para preparar un agente de conservación.
20. Según se describe y reivindica en la presente

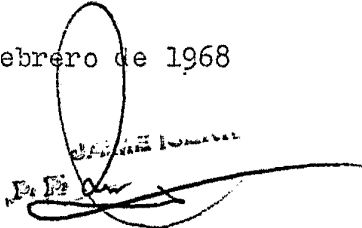
= 12 =



memoria descriptiva que consta de doce hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 15 de Febrero de 1968

p.a.

  
FIRMADO: JOSÉ RODRIGUEZ