

Case 2100+

351764



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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE AGENTES FUNGICIDAS", a favor de la firma suiza AGRIPAT, S.A., residente en BASILEA (Suiza).

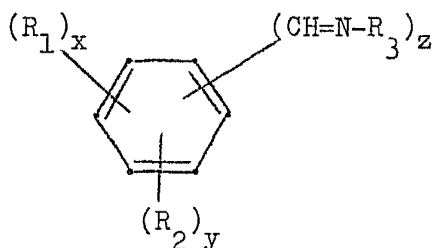
= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos agentes fungicidas que contienen como materias activas N-benciliden-alquilaminas.

- Se ha descubierto ahora que los agentes
5. fungicidas que contienen como materias activas compuestos de N-benciliden-alquilamina de la fórmula general

BAD ORIGINAL



I

5.

donde

- | | | |
|------------|-------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>10.</p> | <p>R_1</p> | <p>significa hidrógeno, un átomo de halógeno el grupo nitro o hidroxílico o un radical alquílico con 1 a 4 átomos de carbono,</p> |
| <p>15.</p> | <p>R_2</p> | <p>significa hidrógeno, un átomo de halógeno, el grupo nitro, amínico, hidroxílico, cianógeno o tiocianógeno, un radical alquílico, halogenalquílico, alquilamínico, dialquilamínico, alcoxílico, dialquilamino-alcoxílico o alquiltio con 1 a 4 átomos de carbono en el radical alquílico, el grupo carboxílico o un radical carboalcoxílico,</p> |
| <p>20.</p> | <p>R_3</p> | <p>significa un radical alquílico con 8 a 18 átomos de carbono (eventualmente substituído por halógeno, por grupos hidroxílicos o por grupos amínicos) o un radical alquenílico con 8 a 18 átomos de carbono,</p> |



- x significa un número entero por valor de 1 a 3,
- y significa un número entero por valor de 1 a 2,
5. z significa el número 1 ó 2
y la suma
- x, y y z no es mayor que 6,
se prestan admirablemente para combatir los hongos, y en particular para combatir los hongos fitopatógenos y para proteger los materiales y los objetos orgánicos del ataque de los hongos nocivos. Una parte de las N-benciliden-alquilaminas abarcadas por la fórmula I son materias ya conocidas, pero sobre su acción fungicida no se conocía nada.
- 10.
15. Las materias activas fungicidas de la fórmula general I pueden obtenerse, de manera ya de sí conocida, por reacción de un benzaldehído, correspondientemente sustituido, con una amina respectiva.
- En calidad de materias activas para los
20. agentes fungicidas según este invento entran en cuenta, por ejemplo, los compuestos siguientes:
- | | |
|-------------------------|-------------------------------------|
| N-benciliden-octilamina | punto de ebullición,
95° C/0,01 |
| N-benciliden-decilamina | punto de ebullición,
115° C/0,01 |
- 25.



	N-benciliden-dodecilamina	punto de ebullición, 136º C/0,01
	N-(4-metilbenciliden)-dècilamina	Punto de ebullición, 120º C/0,05
5.	N-(4-metilbenciliden)-dodecilamina	punto de ebullición, 145º C/0,05
	N-(4-clorobenciliden)-octilamina	punto de ebullición, 125º C/0,01
	N-(4-clorobenciliden)-decilamina	punto de ebullición, 114º C/0,01
10.	N-(4-clorobenciliden)-dodecilamina	punto de ebullición, 145º C/0,005
	N-(4-clorobenciliden)-tetradecilemina	punto de fusión, 31º C
15.	N-(2,4-diclorobenciliden)-octilamina	punto de fusión, 5º C
	N-(2,4-diclorobenciliden)-decilamina	punto de fusión 10º C
	N-(2,4-diclorobenciliden)-dodecilamina	punto de fusión, 25º C
20.	N-(2,4-diclorobenciliden)-tetrabencilamina	punto de fusión, 40º C
	N-(2,4-diclorobenciliden)-octadecilamina	punto de fusión, 62º C



	N-(3,4-diclorobenciliden)-octilamina	punto de ebullición, 118° C/0,01
	N-(3,4-diclorobenciliden)-decilamina	punto de ebullición, 140° C/0,01
5.	N-(3,4-diclorobenciliden)-dodecilamina	punto de ebullición, 155° C/0,01
	N-(3,4-diclorobenciliden)-tetradecila mina	punto de fusión, 25° C
10.	N-(2-hidroxibenciliden)-octilamina	punto de ebullición, 177° C/0,01
	N-(2-hidroxibenciliden)-decilamina	punto de ebullición, 128° C/0,01
	N-(2-hidroxibenciliden)-dodecilamina	punto de fusión, 10° C
15.	N-(2-hidroxibenciliden)-tetradecila mina	punto de ebullición, 175° C /0,01
	N-(2-hidroxi-3,5-diclorobenciliden)- octilamina	punto de ebullición, 172° C/0,01
20.	N-(2-hidroxi-3,5-diclorobenciliden)- -decilamina	punto de fusión, 24° C
	N-(2-hidroxi-3,5-diclorobenciliden)- dodecilamina	punto de fusión, 30° C
	N-(4-hidroxibenciliden)-decilamina	punto de fusión, 72° C,
25.	N-(4-hidroxibenciliden)-dodecilamina	punto de fusión, 81° C



	N-(3,5-diisopropil-4-hidroxibenciliden)-octilamina
	N-(3,5-diisopropil-4-hidroxibenciliden)-decilamina	punto de ebullición, 175-180° C/O,01
5.	N-(3,5-diisopropil-4-hidroxibenciliden)-dodecilamina	punto de ebullición 192-195° C/O,01
	N-(4-dimetilamino)-benciliden)-octilamina	punto de ebullición, 130° C/O,01
10.	N-(4-dimetilamino-benciliden)-decilamina	punto de fusión, 27° C
	N-(4-dimetilamino-benciliden)-dodecilamina	punto de ebullición, 181° C/O,005,
	N-(4-dimetilamino-benciliden)-tetradecilamina	punto de fusión, 51° C
15.	N-(4-dimetilamino-benciliden)-octadecilamina	punto de fusión, 58° C
	N-(2-cloro-4-dimetilamino-benciliden)-octilamina	punto de ebullición, 154° C/O,01
20.	N-(2-cloro-4-dimetilamino-benciliden)-dodecilamina	punto de fusión 37° C
	N-(4-metoxibenciliden)-octilamina	punto de ebullición, 105° C/O,005
	N-(4-metoxibenciliden)-decilamina	punto de ebullición, 130° C/O,01



	N-(4-metoxibenciliden)-dodecilamina	punto de ebullición, 160° C/0,01
	N-(4-metoxibenciliden)-tetradecila- mina	punto de ebullición, 170° C/0,01
5.	N-[4-(beta-dimetilamino-etoxi)- -benciliden]-decilamina	punto de ebullición, 176° C/0,01
	N-[4-(beta-dietilamino-etoxi)- benciliden]-decilamina	punto de ebullición, 163° C/0,01
10.	N-(3,5-tercibutil-4-hidroxiben- ciliden)-octilamina	punto de fusión, 105-108° C
	N-(3,5-tercibutil-4-hidroxi- benciliden)-decilamina	punto de ebullición, 165° C/0,05
	N-(3,5-tercibutil-4-hidroxi- benciliden)-dodecilamina	punto de fusión, 81° C
15.	N-[4-(beta-dietilamino-etoxi)- benciliden]-dodecilamina	punto de ebullición, 195° C/0,01
	N-(4-nitrobenciliden)-octilamina	punto de ebullición, 140° C/0,001
	N-(4-nitrobenciliden)-decilamina	punto de ebullición 160° C/0,01
20.	N-(4-nitrobenciliden)-dodecilamina	punto de fusión, 36° C
	N-(4-nitrobenciliden)-tetradecilami- na	punto de fusión, 44° C
25.	N-(2-cloro-5-nitrobenciliden)-octi- lamina	punto de fusión, 43° C



	N-(2-cloro-5-nitrobenciliden)-decilamina	punto de fusión, 55° C
	N-(2-cloro-5-nitrobenciliden)-dodecilamina	punto de fusión 64° C
5.	N-(2-cloro-5-nitrobenciliden)-tetradecilamina	punto de fusión, 66° C
	N-(2-cloro-5-nitrobenciliden)-octadecilamina	punto de fusión, 80° C
	N-(4-cianobenciliden)-octilamina	
10.	N-(4-cianobenciliden)-decilamina	
	N-(4-cianobenciliden)-dodecilamina	
	N-(4-dodeciltio-benciliden)-octilamina	
	N-(4-dodeciltio-benciliden)-decilamina	
15.	N-(4-dodeciltio-benciliden)-dodecilamina	
	p-tereftaliliden-octilamina	punto de ebullición, 189° C/0,01
20.	p-tereftaliliden-decilamina	punto de fusión, 37° C
	p-tereftaliliden-dodecilamina	punto de fusión, 49° C

25. Las materias activas de la fórmula general I contenidas en los nuevos agentes son eficaces con-



- tra numerosos fitopatógenos. En consecuencia, estos agentes se emplean para proteger las plantas y las partes vegetales (como flores, semillas, frutos, raíces, tallos y follaje) del ataque de los hongos y para combatir los hongos sobre estas partes vegetales.
5. Las materias activas en cuestión son también fungicidas sistémicos. Gracias a esta propiedad, se confiere a las plantas tratadas con los agentes de este invento protección amplia y duradera contra el ataque de los hongos. Cuando los nuevos agentes se emplean en la protección de las plantas de manera que la concentración de materia activa se halle en la gama usual de 0,01 a 2 %, no se manifiestan efectos fitotóxicos.
10. Los nuevos agentes fungicidas, como adobo para la siembra, confieren a la siembra tratada buena protección, en particular contra el ataque de la *Tilletia tritici* y el *Fusarium culmorum*. Con ello no se produce inhibición de la germinación.
15. Además de la excelente actividad fungicida, las N-benciliden-alquilaminas de la fórmula general I tienen descollantes propiedades fungistáticas, por lo que los nuevos agentes son utilizables para combatir los hongos en materiales de toda clase, solos o en combinación con otras sustancias apropiadas para la protección de los materiales.
20. La preparación de los agentes fungicidas
- 25.



- de este invento se efectúa de manera ya conocida, por mezcla íntima y molturación de materias activas de la fórmula general I con materias de vehículo apropiadas, optativamente con adición de dispersantes o disolventes inertes respecto a las materias activas. Las N-bencilidenoalquilaminas fungicidas de la fórmula general I pueden emplearse para la protección de las plantas en las siguientes formas de elaboración:
5. - formas de elaboración sólidas:
 10. agentes de espolvoreo, agentes de aspersión, granulados (como granulados de envoltura, granulados de impregnación y granulados homogéneos);
 - concentrados de materia activa dispersables en agua:
 15. polvos para aspersión (povos humectables), pastas, emulsiones;
 - formas de elaboración líquidas:
 20. soluciones.
 25. Para la preparación de formas de elaboración sólidas (agentes de espolvoreo, agentes de aspersión y granulados) se mezclan las materias activas con sustancias de vehículo sólidas. En calidad de materias de vehículo pueden emplearse, por ejemplo, caolín, talco, bol, loes, creta, piedra caliza, arenisca calcárea, ataclay, dolomita, tierra de diatomáceas, ácido silícico precipitado,



- silicatos alcalinotérreos, silicatos sódicos y potásicos de aluminio (feldespatos y mica), sulfato cálcico y magnésico, óxido magnésico, plásticos molidos, abonos (como sulfato amónico, fosfatos amónicos, nitrato amónico y urea), productos vegetales molidos (como harina de cereales, harina de corteza de árbol, harina de madera, harina de nuez y polvo de celulosa), residuos de extracciones vegetales, carbón activo, etcétera, cada una de por sí o en mezclas entre sí.
- 5.
10. El tamaño granular de las sustancias de vehículo conviene que sea: para los agentes de espolvoreo, hasta unas 100 micras; para los agentes de aspersión, de unas 75 micras a 0,2 mm; y para los granulados, de 0,2 mm o más.
15. Las concentraciones de materia activa de las formas de elaboración sólidas se hallan por lo general entre 0,5 y 80%.
- A estas mezclas pueden añadirse además complementos estabilizadores de la materia activa y/o
20. materias no iónicas, anionactivas y cationactivas corrientes en el comercio que, por ejemplo, mejoren la capacidad de fijación de las materias activas a las plantas y a las partes vegetales (fijadores y adhesivos) y/o aseguren mejor humectabilidad (humectantes) y dispersabilidad
25. (dispersantes).



Los concentrados de materia activa dispersables en agua, o sea los polvos para aspersión (polvos humectables), las pastas y los concentrados de emulsión, constituyen agentes que pueden diluirse con agua a cualquier concentración que se desee. Constan de materia activa, materia de vehículo, optativamente sin complementos estabilizadores de la materia activa, sustancias tensioactivas, antiespumantes y, optativamente, disolventes. La concentración de materia activa en estos agentes es de 5 a 80%.

10. Los polvos por aspersión (polvos humectables) y las pastas se obtienen mezclando y moliendo hasta homogeneidad, en dispositivos apropiados, las materias activas con agentes dispersantes y materias de vehículo pulverulentas. En calidad de materias de vehículo entran en cuenta, por ejemplo, las indicadas ya al tratar de las formas de elaboración sólidas. En muchos casos es ventajoso emplear mezclas de diversas materias de vehículo. En calidad de dispersantes pueden utilizarse las sustancias tensioactivas corrientes en el comercio.

15. En calidad de antiespumantes pueden entrar en consideración, por ejemplo, las siliconas, el "Antifoam A", etcétera.

20. Las materias activas se mezclan con los complementos reseñados antes, se muelen, se tamizan y se clasifican de manera que la parte sólida, en los pol-

25.



- vos para aspersión, no sobrepase un tamaño granular de 20 a 40 micras y, en las pastas, de 3 micras. Para preparar concentrados de emulsión y pastas se utilizan agentes dispersantes, disolventes orgánicos y agua. En calidad
5. de disolventes entran en cuenta, por ejemplo, los siguientes: alcoholes, benceno, xilenos, tolueno, sulfóxido de dimetilo, dimetilformamida y las fracciones de aceite mineral que hierven en el intervalo de 120 a 350°. Los disolventes deben ser prácticamente inodoros, no fitotóxicos, inertes
10. respecto a las materias activas y de difícil combustibilidad.

- Los agentes de este invento pueden emplearse además en forma de soluciones. Para ello se disuelve la materia activa, o varias de las materias activas, de la fórmula general I en disolventes orgánicos apropiados, mezclas
15. de disolventes o agua. En calidad de disolventes orgánicos pueden emplearse los hidrocarburos alifáticos y aromáticos, sus derivados clorados y las alquilnaftalinas, solos o en mezcla entre sí. Las soluciones deben contener las materias activas en una gama de concentración de 1 a 20 %.

20. A los agentes de este invento que se han descrito pueden mezclarse otras materias activas o agentes biocidas. Así, los nuevos agentes, además de los compuestos citados de la fórmula general I, pueden contener, por ejemplo, insecticidas, otros fungicidas, bactericidas, fungistáticos, bacteriostáticos o nematocidas, para am-



pliar el espectro de acción. Los agentes de este invento pueden, por otra parte, contener todavía abonos vegetales, oligoelementos, etcétera.

5. Los ejemplos que siguen sirven para ilustrar el invento; en tanto no se indique expresamente otra cosa, las "partes" significan partes en peso.

EJEMPLO 1

10. Para preparar: a) un agente de espolvoreo al 10 % y b) un agente de espolvoreo al 2 %, se emplean estos ingredientes:

- a) 10 partes de N-benciliden-octilamina
5 partes de ácido silícico muy disperso
85 " de talco
- b) 2 " de N-(4-dimetilaminobenciliden)-octilamina
15. 1 parte de ácido silícico muy disperso
97 partes de talco.

20. Estas materias activas se mezclan íntimamente con las materias de vehículo y se muelen. Los agentes de espolvoreo fungicidas que así se obtienen sirven para tratar los sembrados o para espolvorear las plantas.

= 15 =



EJEMPLO 2

Para la preparación de: a) un adobo al 10%
y b) un adobo al 60 %, se emplean:

5. a) 10 partes de N-(4-clorobenciliden)-dodecilamina
5 partes de kieselgur
1 partes de parafina líquida
84 partes de talco
10. b) 60 partes de N-(4-metoxibenciliden)-dodecilamina
15 partes de kieselgur
1 parte de parafina líquida
24 partes de talco.

Se mezclan íntimamente en una mezcladora
dichas materias activas con las sustancias de vehículo
reseñadas y la parafina como agente de sustitución y a
15. continuación se muele todo ello. Los adobos pulverulentos
obtenidos sirven para tratar siembras de toda clase.

EJEMPLO 3

- Para la preparación de: a) un granulado
al 2% y b) un granulado al 5 %, se emplean estos ingredien-
20. tes:
- a) 2 partes de N-(4-metoxibenciliden)-dodecilamina
3 " de silicato cálcico



- 92 partes de arenisca calcárea
(de 0,4 a 0,8 mm de diámetro)
- 3 " de aceite para husillos
- b) 5 partes de N-(4-dimetilaminobenciliden)-dodecila-
mina
5. 6 " de silicato cálcico
- 88 " de arenisca calcárea (de 0,4 a 0,8 mm de
diámetro)
- 1 parte de éter cetilpoliglicólico.
10. Se impregna la arenisca calcárea con el acei-
te para husillos o respectivamente el éter cetilpoliglicó-
lico y luego se mixtura con una mezcla de la materia acti-
va mencionada y el silicato cálcico.
- c) Granulado al 10 %
15. 10 partes de N-[4-(beta-dietilamino-etoxi)-benci-
liden]-dodecilamina
- 8 " de silicato cálcico
- 82 " de arenisca calcárea.
- La materia activa anterior se muele varias
20. veces junto con las sustancias de vehículo y se mezcla.
- Estos granulados son particularmente aptos
para la desinfección de los sembrados.



- Las materias activas anteriores se mezclan con las sustancias de vehículo y los agentes de distribución que se han indicado y se muelen finamente. Se obtienen unos polvos para aspersión de excelente humectabilidad y cernido, los cuales puede diluirse con agua hasta cualquier concentración que se desee, formando suspensión. Estas suspensiones son aptas para el tratamiento de las plantas de cultivo.
- 5.

EJEMPLO 5

10. Para la preparación de: a) un concentrado de emulsión al 25 % y b) un concentrado de emulsión al 50 %, se emplean estos ingredientes:
- a) 25 partes de N-(4-metoxibenciliden)-tetradecilamina
45 " de xileno
15. 20 " de alcohol diacetónico
10 " de emulgente de combinación, constituido por alquilaril-polietilenglicol y la sal cálcica de un sulfonato de alquilarilo (por ejemplo, Emullat P 140 HFP; fabricante: Unión Chimique Belge, S.A., Bruselas)
20.



- b) 50 partes de N-(3,5-diisopropil-4-hidroxi-
-benciliden)-decilamina
- 30 " de xileno
- 10 " de alcohol diacetónico
5. 10 " de emulgente de combinación, constituido
por alquilaril-poliethylenglicol y la
sal cálcica de un sulfonato de alquila-
rilo (Emullat P 140 HFP; fabricante:
Unión Chimique Belge, S.A., Bruselas).
10. Se disuelve la respectiva materia activa
en una mezcla de las partes en peso indicadas de xileno y
alcohol diacetónico y a esta solución se añade luego el
emulgente de combinación. Se obtienen un concentrado de
emulsión al 25 % y un concentrado de emulsión al 50 %, que
15. pueden diluirse con agua formando emulsiones de cualquier
concentración que se desee. Estas emulsiones sirven para el
tratamiento de las plantas de cultivo.

EJEMPLO 6

20. Se averiguó la actividad fungicida de las
materias activas de la fórmula general I por medio de un
ensayo de germinación de esporas de las siguientes espe-
cies de hongos:

Alternaria tenuis



5. Botrytis cinerea
Clasterosporium c.
Coniothyrium dipl.
Fusarium culmorum
Mucor spec.
Penicillium spec.
Stemphylium cons.

10. En igualdad de condiciones, se aplicaron a 2 placas de vidrio (portaobjetos de 26 x 76 mm) para cada una 1 cm³ de una solución acetónica de materia activa al 1 %, de una solución acetónica de materia activa al 0,1 % y de una solución acetónica de materia activa al 0,01%. Evaporando el disolvente, se obtuvo sobre las placas de vidrio un velo uniforme de materia activa.

15. Entonces se inocularon estas placas con esporas de hongos y se las depositó en cubetas, a la temperatura ambiente y en una atmósfera casi saturada con vapor de agua. Al cabo de 2 a 3 días y de 4 a 5 días se contaron las esporas germinadas.

20. En la tabla que sigue se resumen los resultados.

En ella significan:

- + inhibición de la germinación en el 90 % a lo menos, ocasionada por el residuo de 1 cm³ de una solución acetónica de materia activa al 1 %;
25. ++ el mismo efecto, ocasionado por el residuo de

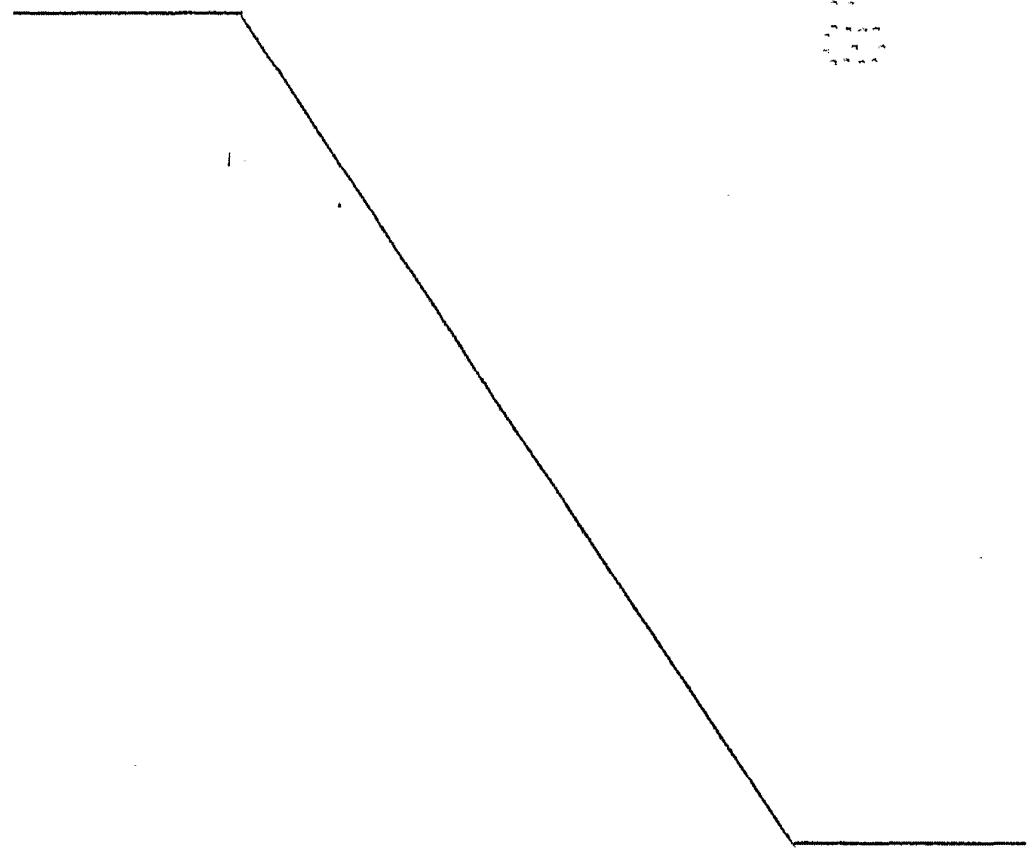


1 cm³ de una solución acetónica de materia activa al 0,1 %;

+++ inhibición de la germinación en el 90 % o más, ocasionada por el residuo de 1 cm³ de una solución acetónica de materia activa al 0,01 %;

5.

- ninguna inhibición de la germinación a las concentraciones de materia activa que se han citado antes.

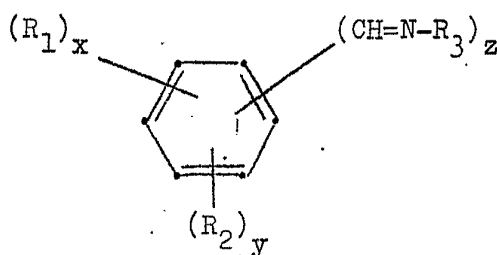


N O T A



Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones:

1. Procedimiento para la preparación de agentes fungicidas, caracterizado porque un compuesto de N-benciliden-alquilamina de la fórmula general



en la que

15. R_1 significa hidrógeno, un átomo de halógeno, el grupo nitro o hidroxílico o un radical alquílico con 1 a 4 átomos de carbono, R_2 significa hidrógeno, un átomo de halógeno, el grupo nitro, amínico, hidroxílico, cianógeno o tiocianógeno, un radical alquílico, halogen

351764



5. alquílico, alquilamínico, dialquilamínico, alcoxílico, dialquilaminoalcoxílico o alquiltio con 1 a 4 átomos de carbono en el radical alquílico, el grupo carboxílico o un radical carboalcoxílico,
10. R_3 significa un radical alquílico con 8 a 18 átomos de carbono (optativamente substituido por halógeno, por grupos hidroxílicos o por grupos amínicos) o un radical alquenílico con 8 a 18 átomos de carbono,
15. x significa un número entero por valor de 1 a 3,
 y significa un número entero por valor de 1 a 2,
 z significa el número 1 ó 2 y la suma de x , y y z no es mayor de 6,
20. de actividad fungicida, se mezcla intimamente y se moltura con materias de soporte y/o agentes de distribución apropiados, con adición, en algunos casos, de dispersantes o disolventes inertes respecto a las materias activas.

2. Procedimiento para la preparación de agentes fungicidas.

Según se describe y reivindica en la presente