

400914

PATENTE DE INVENCION

ICI CASE PP 23706A.24249 - SPAIN.

Int. Cl.: A 01N



Memoria Descriptiva

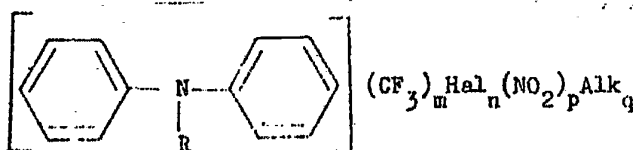
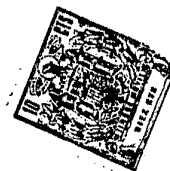
sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES PESTICIDAS

Solicitante IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa,
residente en Imperial Chemical House, Millbank,
Londres, S.W.1. Inglaterra.

Esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar composiciones pesticidas, a base de derivados de difenilamina.

5. En la patente británica No. de serie 868.165, se describe una nueva clase de derivados de difenilamina de fórmula general:

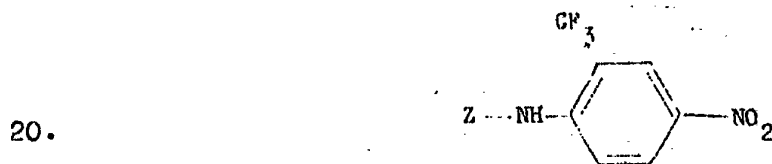


5. en la que Hal es un átomo de fluor, cloro o bromo, Alk es un radical alquilo que contiene hasta 4 átomos de carbono, R es hidrógeno o un radical alquilo que contiene hasta 4 átomos de carbono, m y p son números enteros de 1 a 3, n es cero o un número entero de hasta 6 y q es cero o un número entero no superior a 10, siendo todos los sustituyentes, aparte de R, sustituyentes nucleares.

10. Estos compuestos se describen teniendo actividad insecticida, en especial actividad ovicida de los ácaros. Todos los ejemplos descritos poseen un sustituyente 2-nitro.

15. Se ha descubierto ahora que dentro de la clase de compuestos definida anteriormente, existe un grupo de compuestos que tienen una actividad pesticida superior, incluyendo las propiedades insecticidas y fungicidas de amplio espectro.

De acuerdo con la presente invención, se proporcionan compuestos de fórmula:

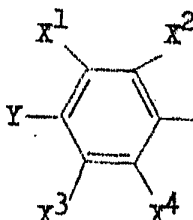


400914

- 3 -

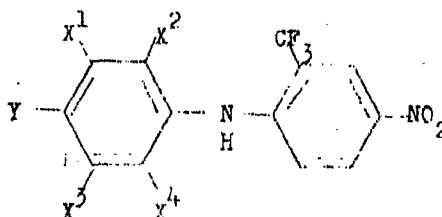


en la que Z representa un radical naftilo halo-sustituido o el radical de fórmula:



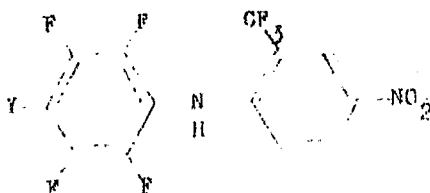
5. en la que X¹, X², X³ y X⁴, que pueden ser iguales o diferentes, son átomos de halógeno, e Y es halógeno, trifluorometilo, nitro o alquilo.

En un aspecto preferido, la invención proporciona compuestos de fórmula:



10. en la que X¹, X², X³ y X⁴, que pueden ser iguales o diferentes, son átomos de halógeno, e Y es halógeno, trifluorometilo, nitro o alquilo.

En un aspecto más preferido la presente invención proporciona compuestos de fórmula:



15.

400914

- 4 -



en la que Y es fluor, trifluorometilo, nitro o metilo.

En la siguiente tabla 1 se muestran ejemplos específicos de fórmula estructurales de los compuestos de la invención, junto con un punto de fusión en °C para cada compuesto.

5.

T A B L A 1

Compuesto No.	Fórmula estructural	Punto de fusión °C
1		103,-108
2		144,7-145,4
3		128,5-132,5

400914

- 5 -



T A B L A 1 (Continuación)

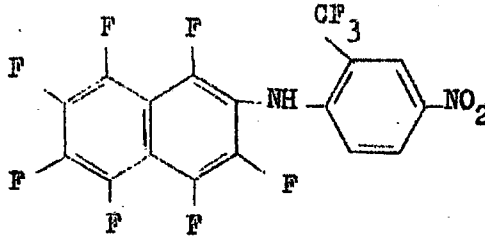
Compuesto No.	Fórmula estructural	Punto de fusión °C
4		110,2-111,7
5		134,1-134,4
6		105,9-109,3
7		65,6-67,0

400914

- 6 -

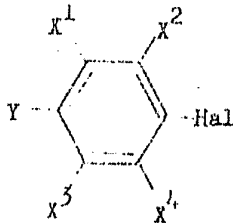


T A B L A 1 (Continuación)

Compuesto No.	Fórmula estructural	Punto de fusión °C
8	 <p>(ó el isómero 1-naftilo)</p>	129,0-131,8

Los compuestos de la presente invención pueden prepararse por tratamiento de 4-nitro-2-trifluorometilanilina con un naftaleno halo-sustituído o con un compuesto de fórmula:

5.



en la que Hal es un átomo de halógeno y X^1 , X^2 , X^3 , X^4 e Y se definen como anteriormente. El proceso es facilitado por la presencia de una base, por ejemplo, hidruro sódico, y normalmente se lleva a cabo en presencia de un disolvente o diluyente, por ejemplo, dimetilformamida o tetrahidrofurano.

10.

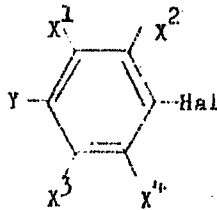
400914

- 7 -

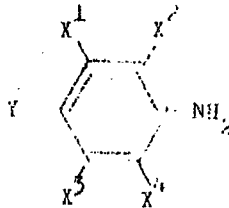


En un método preferido, la 4-nitro-2-trifluorometil-anilina se trata con la base y el producto del tratamiento se hace reaccionar con un naftaleno halo-sustituido o con el compuesto de fórmula:

5.



En otro procedimiento, se trata un compuesto de fórmula:



10. o una naftilamina halo-sustituida, con 2-halo-5-nitro- $\alpha, \alpha', \alpha''$ -trifluortolueno, siendo facilitada la reacción por la presencia de una base.

15. Los compuestos pueden emplearse por sí mismo para combatir plagas, pero se utilizan más convenientemente en forma de composiciones en las cuales el ingrediente activo está mezclado con un diluyente o material de vehículo.

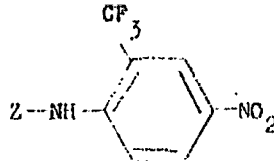
Por lo tanto, en un aspecto más la presente invención proporciona composiciones pesticidas que comprenden como in-

400914

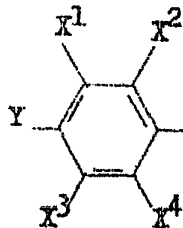
- 8. -



ingrediente activo, un compuesto de fórmula:



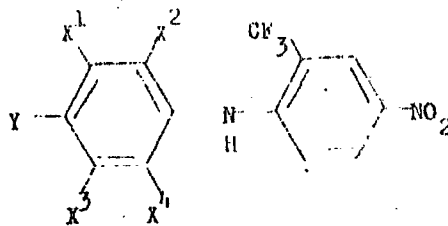
en la que Z representa un radical naftilo halo-sustituido o el radical de fórmula:



5.

en la que X^1 , X^2 , X^3 y X^4 , que pueden ser iguales o diferentes, son átomos de halógeno, e Y es halógeno, trifluormetilo, nitro o alquilo.

10. En un aspecto preferido, la invención proporciona composiciones pesticidas que comprenden como ingrediente activo un compuesto de fórmula:



en la que X^1 , X^2 , X^3 y X^4 , que pueden ser iguales o diferentes, son átomos de halógeno, e Y es halógeno, trifluormetilo,

400914

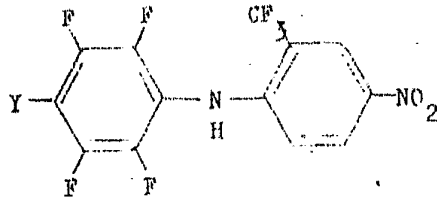
- 9 -



nitro o alquilo.

En un aspecto más preferido, la invención proporciona composiciones pesticidas que comprenden como ingrediente activo un compuesto que tiene la fórmula:

5.



en la que Y es fluor, trifluorometilo, nitro o metilo.

10.

En un aspecto aún más preferido, la invención proporciona composiciones pesticidas que comprenden como ingrediente activo cualquiera de los compuestos indicados en la tabla 1.

Los compuestos de esta invención y las composiciones que los contienen son muy tóxicos hacia una variedad de plagas de insectos y de otros invertebrados, incluyendo los siguientes:

15.	<u>Tetranychus telarius</u>	(ácaros de araña roja)
	<u>Plutella maculipennis</u>	(oruga de polilla negra diamante)
	<u>Aphis fabae</u>	(áfidos negros)
	<u>Pieris brassicae</u>	(oruga blanca del repollo)
	<u>Blattella germanica</u>	(cucarachas)
20.	<u>Megoura viciae</u>	(áfidos verdes)
	<u>Phaedon cochleariae</u>	(escarabajo de mostaza)

400914^A

- 10 -



- | | | |
|-----|---|--|
| | <u>Tribolium confusum</u> | (escarabajo de harina) |
| | <u>Musca doméstica</u> | (moscas comunes) |
| | <u>Aedes aegypti</u> | (mosquitos) |
| | <u>Agriolimax reticulatus</u> | (babosa silvestre grisácea) |
| 5. | <u>Calandra granaria</u> | (gorgojo del grano) |
| | Los compuestos de la invención y las composiciones a base de los mismos poseen actividad contra una amplia variedad de enfermedades fungales y bacteriales tanto en las hojas, en las plantas como en la post-recogida, incluyendo, por ejemplo, las siguientes enfermedades específicas: | |
| 10. | <u>Puccinia recondita</u> | (roya) en el trigo |
| | <u>Phitophthora infestans</u> | (añublo tardío) en la judía ancha |
| | <u>Botrytis cinerea</u> | (mancha de chocolate) en la judía ancha |
| | <u>Uncinula necator</u> | (mildeu pulverulento en la vid) |
| 15. | <u>Podospaera leucotricha</u> | (mildeu pulverulento) en la manzana |
| | <u>Piricularia oryzae</u> | (añublo) en el arroz |
| | <u>Plasmopara viticola</u> | (mildeu vellosa) en la vid |
| | <u>Venturia inaequalis</u> | (costra) en la manzana |
| | <u>Botritis tulipae</u> | (fuego) en los bulbos |
| 20. | <u>Nigrospora aphaerica</u> | (jeringador) en los plátanos |
| | <u>Phomopsis citri</u> | (costra) en los cítricos |
| | <u>Alternaria citri</u> | (putrefacción en el extremo) en los cítricos |
| | <u>Phitophthora citrophthora</u> | (putrefacción marrón) en los cítricos |
| | <u>Penicillium digitatum</u> | (moho verde) en los cítricos |
| 25. | <u>Gloeosporium musarum</u> | (extremo negro) en los plátanos |

400914

- 11 -



- Fusarium caeruleum (putrefacción seca) en las patatas
- Botrodipeodia theobromae (putrefacción del tallo) en los platanos
- Ceratocystis paradoxa (gangrena) en las patatas
- Phoma exigua (putrefacción) en la piña
5. Phytophthora parasitica (moho gris) en los cítricos
- Xanthomonas oryzae (añublo bacterial de las hojas) en el arroz
- Xanthomonas malvacearum (brazo negro) en el algodón
- Erwinia amylovora (añublo de fuego) en peras y manzanas
- Erwinia carotovora (putrefacción blanda bacteriana) de los vegetales
10. Pseudomonas phaseolicola (añublo aureolar) en las judías
- Pseudomonas syringae (dieback) de la fruta de hueso
- Pseudomonas mors-prunorum (cancro bacteriano) de la fruta de hueso
- Corynebacterium michiganense (cancro bacteriano)
- Streptomyces scabies (costra) en las patatas
15. Agrobacterium tumefaciens (cecidia de la copa)
- Fusarium culmorum (exceso de humedad) plantas de guisante

Los compuestos de la invención exhiben también una actividad algicida.

20. En su empleo, los compuestos de la invención, o composiciones que contienen a los mismos, pueden utilizarse para combatir pestes de varios modos. Así, para controlar las pestes, pueden tratarse las pestes mismas, o el foco de la

400914

- 12 -



peste o el habitat de la misma.

5. Por consiguiente, en una característica más, la invención proporciona un método para combatir pestes en el que las pestes, foco de las pestes o el habitat de ellas se trata con un compuesto o una composición como antes se ha definido.

10. La invención proporciona también un método para el tratamiento de plantas para hacerlas menos susceptibles al daño por las pestes, el cual puede haberse ya presentado (es decir, el tratamiento para erradicar una infestación o infección) o que se espera que se presente (es decir, el tratamiento para proteger la planta de una infestación o infección).

15. Por lo tanto, en una característica más, la invención proporciona un método para el tratamiento de plantas para hacerlas menos susceptibles al daño por las pestes, que comprende tratar las plantas, o las semillas, bulbos, tubérculos, rizomas u otras partes propagadoras de las plantas, con un compuesto o composición como anteriormente se ha descrito.

20. Si se desea, el medio en el cual crecen las plantas puede tratarse análogamente con un compuesto de la invención o una composición que contiene a dicho compuesto.

25. Por consiguiente, en otra característica, la invención proporciona un método para el tratamiento de un medio en el cual crecen las plantas o han de crecer, que comprende aplicar al medio un compuesto o composición como antes se ha

400914

- 13 -



descrito.

Los compuestos y composiciones del invento son útiles para fines agrícolas u hortícolas y el compuesto o tipo de composición utilizados en cualquier caso dependerá de la finalidad particular a que se destine.

5.

Las composiciones que comprenden los compuestos del invento pueden tener la forma de polvos o gránulos para espolvorear en los que el ingrediente activo se mezcla con un diluyente o vehículo sólido. Los diluyentes o vehículos sólidos idóneos pueden ser, por ejemplo, caolinita (arcilla caolínica), montmorillonita, atapulgita, talco, piedra pómez, sílice, carbonato cálcico, yeso, magnesia en polvo, tierra de Fuller, tierra de Hewitt y tierra de diatomeas.

10.

Las composiciones para recubrir semillas pueden comprender, por ejemplo, un agente que ayude a conseguir la adherencia de la composición a la semilla como, por ejemplo, un aceite mineral.

15.

Las composiciones pueden hallarse también en forma de polvos o granos dispersables que comprenden además del ingrediente activo, un agente humectante para facilitar la dispersión del polvo o granos en los líquidos. Tales polvos o granos pueden comprender materiales de relleno, agentes de suspensión y similares.

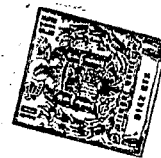
20.

Las composiciones pueden hallarse también en forma de preparados líquidos que se utilizan para inmersión o

25.

400914

- 14 -



pulverización y en general son dispersiones o emulsiones acuosas que contienen el ingrediente activo en presencia de uno o más agentes humectantes, agentes dispersantes, agentes emulsionantes o agentes de suspensión.

5. Los agentes humectantes, agentes dispersantes y agentes emulsionantes pueden ser del tipo catiónico, aniónico o iniónico. Los agentes idóneos del tipo catiónico comprenden, por ejemplo, compuestos de amonio cuaternario como, por ejemplo, bromuro de octiltrimetilamonio. Los agentes idóneos del tipo aniónico comprenden, por ejemplo, jabones, sales de monoésteres alifáticos de ácido sulfúrico, por ejemplo, laurilsulfato sódico, sales de compuestos aromáticos sulfonados, por ejemplo, dodecibencenosulfonato sódico, lignosulfonato sódico, cálcico o amónico, sulfato de butilnaftaleno y una
10. mezcla de las sales sódicas de ácidos diisopropil- y triisopropilnaftalensulfónicos.
- 15.

- Los agentes idóneos del tipo iniónico comprenden, por ejemplo, los productos de condensación de óxido de etileno con alcoholes grasos como son el alcohol oleílico o el alcohol cetílico, o con alquifenoles como son el octilfenol, nonilfenol y octiloresol. Otros agentes iniónicos son los ésteres parciales derivados de ácidos grasos de cadena larga o anhídridos de hexitol, los productos de condensación de los citados ésteres parciales con óxido de etileno, las lecitinas y copolímeros en bloque de óxido de etileno y óxido de
- 20.
- 25.

400914

- 15 -



propileno.

Los agentes de suspensión idóneos son, por ejemplo, bentonita, sílice pirogénica y coloides hidrófilos como, por ejemplo, polivinilpirrolidona y carboximetilcelulosa sódica y las gomas vegetales como, por ejemplo, goma de acacia y goma de tragacanto.

Las soluciones, dispersiones o emulsiones acuosas pueden prepararse disolviendo el ingrediente activo, o ingredientes, en un disolvente orgánico que puede contener uno o más agentes humectantes, dispersantes o emulsionantes, añadiendo después la mezcla así obtenida en agua que puede contener igualmente uno o más agentes humectantes, dispersantes o emulsionantes. Son disolventes orgánicos apropiados el dicloruro de etileno, alcohol isopropílico, propilenglicol, alcohol de diacetona, tolueno, queroseno, metilnaftaleno, xilenos y tricloroetileno.

Los compuestos de este invento pueden formularse en composiciones que comprenden cápsulas o microcápsulas que contengan bien el ingrediente activo, o bien una composición que lo contenga, y preparada por cualquiera de las técnicas conocidas de encapsulación o microencapsulación.

Las composiciones que se han de emplear para pulverización pueden hallarse también en forma de aerosoles en los que la formulación se mantiene en un recipiente a presión en presencia de un impulsor como es el fluortricloro-



metano o diclorodifluormetano.

Mediante la inclusión de aditivos apropiados, por ejemplo, para mejorar la distribución, polvo adhesivo y resistencia a la lluvia en las superficies sometidas al tratamiento, las diferentes composiciones pueden adaptarse mejor a los diversos usos a que se destinen.

5.

Los compuestos de este invento pueden formularse convenientemente mezclándolos también con fertilizantes.

10.

Una composición preferida de este tipo comprende gránulos de material fertilizante que incorpora un compuesto de este invento en forma de recubrimiento del fertilizante. El material fertilizante puede comprender, por ejemplo, sustancias que contengan nitrógeno o fosfato.

15.

Por consiguiente, en otro aspecto adicional del invento, proporcionamos una composición pesticida que comprende un compuesto de este invento, como ingrediente activo, en mezola con un material fertilizante.

20.

Las composiciones que se han de utilizar en forma de dispersiones o emulsiones acuosas se suministran generalmente en forma de un concentrado que contiene una elevada proporción del ingrediente o ingredientes activos, diluyéndose dicho concentrado con agua antes de su uso.

Estos concentrados son necesarios a veces para que el compuesto resista periodos prolongados de almacenamiento y que, después de dicho almacenamiento, puedan diluirse con

400914

- 17 -



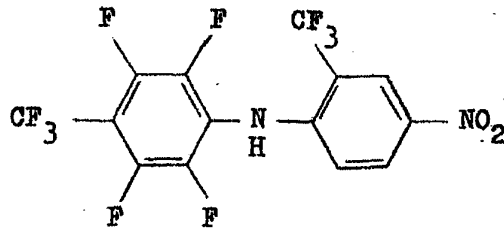
- agua con el fin de formar preparados acuosos que permanezcan homogéneos durante un tiempo suficiente para permitir su aplicación empleando aparatos normales de pulverización. Los concentrados pueden contener convenientemente de un 10 a un 85 % en peso del ingrediente o ingredientes activos y generalmente de un 25 a un 60 % en peso de ingrediente o ingredientes activos. Cuando se diluyen para formar preparados acuosos, tales preparados pueden contener cantidades variables de ingrediente o ingredientes activos dependiendo de los fines a que hayan de destinarse, pero se puede utilizar un preparado acuoso que contenga de un 0,0001 % a un 1,0 % en peso de ingrediente o ingredientes activos.

- Deberá apreciarse que las composiciones pesticidas de esta invención pueden comprender, además de un compuesto de la invención, uno o más compuestos diferentes que tengan una actividad biológica.

La invención se ilustra, pero no se limita, por los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

- Este ejemplo ilustra la preparación de 2,3,5,6-tetrafluor-2',4-bistrifluormetil-4'-nitrodifenilamina (compuesto No. 3 de la tabla 1) que tiene la estructura:





- Se añade con agitación 2-amino-5-nitrobenzotri-
fluoruro (4,0 g) en solución en dimetilformamida seca, a
una suspensión de hidruro sódico (1,56 g) en dimetilforma-
mida, a 0°C. Cuando cesa la efervescencia, la mezcla se de-
5. ja calentar a 15-18°C y se agita entonces durante 45 minu-
tos. Después de enfriar la mezcla a 0°C, se añade cuidado-
samente octafluortolueno (4,58 g) en solución en dimetil-
formamida. Una vez completada la adición, la mezcla se agi-
ta durante 4 horas a temperatura ambiente y se vierte enton-
ces en una mezcla de hielo, sal y agua (600 ml aproximada-
10. mente). La acidificación de la mezcla así obtenida produce
un precipitado de color ante, que se recristaliza dos veces
en una mezcla de cloruro de metileno y éter de petróleo
(punto de ebullición 40-60°C) para dar 2,3,5,6-tetrafluor-
15. -2',4-bistrifluormetil-4'-nitro-difenilamina que tiene un
punto de fusión de 128,5-132,5°C.

Ejemplo 2

- El procedimiento del ejemplo 1 se emplea para pre-
parar otros compuestos de la invención, usando los reactivos
20. apropiados como a continuación se indica:
4,4'-dinitro-2,3,5,6-tetrafluor-2'-trifluormetildifenil-
amina (compuesto No. 1, tabla 1) a partir de pentafluor-
nitrobenzoceno y 2-amino-5-nitrobenzotri-fluoruro.
4,4'-dinitro-2,3,5,6-tetracloro-2'-trifluormetildifenilamina
25. (compuesto No. 2, tabla 1) a partir de pentacloronitroben-

400914

- 19 -



ceno y 2-amino-5-nitrobenzotrifluoruro.

4-bromo-4'-nitro-2,3,5,6-tetrafluoro-2'-trifluorometildifenilamina (compuesto No. 4, tabla 1) a partir de pentafluorobromobenceno y 2-amino-5-nitrobenzotrifluoruro.

5. 3,5-difluor-4'-nitro-2,4,6-tricloro-2'-trifluordifenilamina (compuesto No. 5, tabla 1) a partir de 1,3,5-tricloro-2,4,6-trifluorbenceno y 2-amino-5-nitrobenzotrifluoruro.
- 4-metil-4'-nitro-2,3,5,6-tetrafluoro-2'-trifluorometildifenilamina (compuesto No. 6, tabla 1) a partir de 2,3,4,5,6-pentafluor-tolueno y 2-amino-5-nitrobenzotrifluoruro.
10. 4'-nitro-2,3,4,5,6-pentafluor-2'-trifluorometildifenilamina (compuesto No. 7, tabla 1) a partir de hexafluorbenceno y 2-amino-5-nitrobenzotrifluoruro.
15. 2(2-heptafluornaftilamino)-5-nitrobenzotrifluoruro, ó el correspondiente isómero 1-heptafluornaftilamino (compuesto No. 8, tabla 1) a partir de octafluornaftaleno y 2-amino-5-nitrobenzotrifluoruro.

Ejemplo 3

- 20 La actividad de una serie de los compuestos de este invento con respecto a varias plagas de insectos y otros invertebrados se sometió a investigación. Los compuestos de este invento, se utilizaron en forma de preparación líquida que contenía en peso del compuesto 0,1 %, excepto en los ensayos con Aedes aegypti y Meloidogyne
25. incógnita en los cuales la preparación contenía 0,01 % en

1071270
400914

- 20 -



- peso del compuesto. Las preparaciones se llevaron a cabo disolviendo cada uno de los compuestos en una mezcla de disolventes constituida por 4 partes en volúmen de acetona y 1 parte en volúmen de alcohol de diacetona. Las soluciones se diluyeron a continuación con agua que contenía 0,01 % en peso de un agente humectante que el comercio expande con el nombre comercial de "LISSAPOL" NX hasta que las preparaciones líquidas contenían la concentración precisa del compuesto. ("LISSAPOL" es una marca registrada). El procedimiento de ensayo adoptado con respecto a cada insecto que se ensayó, era prácticamente el mismo y comprendía el exponer unos cuantos insectos en algún medio que podía ser una planta anfitriona o alguno de los productos de que el insecto se alimenta, y tratar el insecto o la planta anfitriona o ambos con las preparaciones. La mortalidad de los insectos se comprobaba en periodos variables de 1 a 3 días después del tratamiento.
- 5.
- 10.
- 15.

- En la siguiente tabla 2 se proporcionan los resultados de los ensayos. En esta tabla, la primera columna indica el nombre de la especie de la plaga. Cada una de las ulteriores columnas indica la planta anfitriona o el medio en el cual estaba soportada la especie en cuestión, el número de días que se dejaron pasar después del tratamiento antes de evaluar la mortalidad de las plagas y los resultados obtenidos para cada uno de los compuestos en mención.
- 20.
- 25.

**POOR
QUALITY**

400914



rados en la tabla 1 anterior. La evaluación se expresa en enteros que oscilan del 0 al 3.

0 representa una mortalidad inferior al 30 %

1 representa una mortalidad de 30 - 49 %

5. 2 representa una mortalidad de 50 - 90 %

3 representa una mortalidad superior al 90 %

Un guión (-) en la tabla 2 indica que no se llevó a cabo ningún ensayo.

10. El símbolo "A" en la tabla 2 indica que se observó un efecto de anti-alimentación.

T A B L A 2

Especie de la plaga	medio soporte	No. de días	Compuesto No. (tabla 1)							
			1	2	3	4	5	6	7	8
<u>Tetranychus telarius</u> (ácaros de araña roja, adultos)	judía francesa	3	3	0	3	3	3	1	0	1
<u>Tetranychus telarius</u> (ácaros de araña roja, huevos)	judía francesa	3	3	0	3	0	0	0	3	0
<u>Aphis fabae</u> (áfidos verdes)	judía ancha	2	0	0	3	0	0	0	3	0
<u>Megoura viciae</u> (áfidos negros)	judía ancha	2	0	0	3	0	0	0	0	0
<u>Aedes aegypti</u> (mosquitos, larvas)	agua	1	3	3	3	3	3	0	0	0
<u>Aedes aegypti</u> (mosquitos, adultos)	tablero	1	0	0	3	0	0	0	1	0

400914

- 22 -



T A B L A 2 (Continuación)

Especie de la plaga	medio soporte	No. de días	Compuesto No. (tabla 1)							
			1	2	3	4	5	6	7	8
<u>Musca doméstica</u> (moscas comunes - ensayo de contacto*)	leche/ azúcar	2	1	1	3	2	0	0	1	0
<u>Musca doméstica</u> (moscas comunes - ensayo residual*)	tablero	2	0	0	3	0	0	0	-	-
<u>Pieris brassicae</u> (orugas blancas de repollo)	repollo	2	0 A	0 A	3 A	3	3	0	0	0
<u>Plutella maculipennis</u> (oruga de polilla negra diamante, larvas)	mostaza	2	0 A	3 A	3 A	3 A	3 A	0	3 A	0
<u>Phaedon cochleariae</u> (escarabajos de mostaza)	mostaza	2	0	2	2 A	0 A	1 A	0	0	0
<u>Calandra granaria</u> (escarabajos del grano)	grano	2	0	3	3	0	0	0	0	0
<u>Blattella germanica</u> (cucarachas)	-	1	-	2	3	0	0	0	0	-
<u>Tribolium confusum</u> (escarabajos de harina)	grano	2	-	-	3	0	0	0	0	0
<u>Meloidogyne incógnita</u> (nemátodos)	agua	1	-	-	-	3	2	-	0	-

* En el ensayo de contacto, las moscas fueron pulverizadas directamente; en el ensayo residual, las moscas se colocaron en un medio que habia sido previamente tratado.

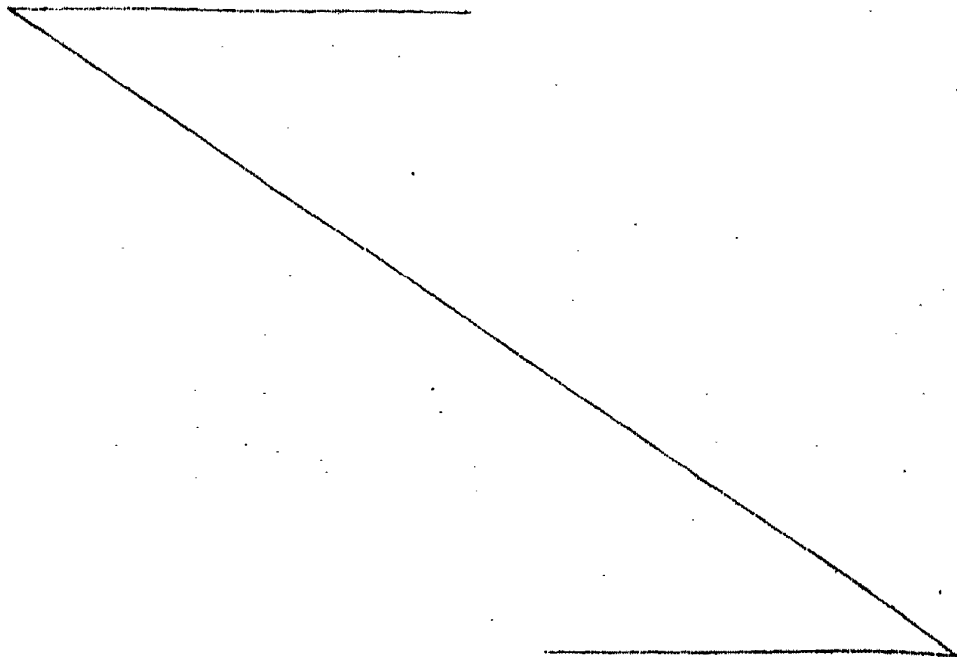
400914



- 23 -

Ejemplo 4

- Los compuestos de esta invención fueron ensayados contra una variedad de enfermedades fungales foliares de las plantas. La técnica empleada fue la de pulverizar el follaje de las plantas sanas con una solución del compuesto del ensayo y embeber también el suelo en el cual crecían las plantas con otra solución del mismo compuesto de ensayo. Todas las soluciones de pulverización y embebido contenían 0,01 % del compuesto del ensayo.
- 5.
10. A continuación, las plantas se infectaron con la enfermedad que se deseaba controlar y después de un periodo de días, en función de la enfermedad particular, se evaluó visualmente el grado de enfermedad. Los resultados se muestran en la siguiente Tabla 3, en la que el grado de enfermedad se expresa en forma de una graduación en la forma siguiente:
- 15.



**POOR
QUALITY**

400914

- 24 -

Graduación

Cantidad de enfermedad como %
de enfermedad sobre las plantas
de control

0	61 a 100
1	26 a 60
2	6 a 25
5. 3	0 a 5

En la tabla 3 siguiente, los nombres de la enfermedad aparecen en la primera columna y en la segunda columna se indica el tiempo transcurrido entre la exposición de las plantas a la infección y la evaluación de la cantidad de enfermedad.

T A B L A 3

Enfermedad y planta	Intervalo de tiempo (días)	Letra clave de la enfermedad (3a)
<u>Puccinia recondita</u> (trigo)	10	A
<u>Phytophthora infestans</u> (tomate)	3	B
<u>Podosphaera leucotricha</u> (manzana)	10	C
<u>Uncinula necator</u> (vid)	10	D
<u>Plasmopara viticola</u> (vid)	7	E

400914



T A B L A 3 (Continuación)

Enfermedad y planta	Intervalo de tiempo (días)	Letra clave de la enfermedad (3a)
<u>Piricularia oryzae</u> (arroz)	7	F
<u>Botrytis cinerea</u> (judía)	3	G

T A B L A 3a

No. de compuesto tabla 1	Letra clave de la enfermedad (tabla 3)						
	A	B	C	D	E	F	G
1	1	3	3	0	3	2	3
2	0	3	-	3	3	2	2
3	2	-	3	3	3	-	0
4	0	0	0	-	3	-	0
5	1	0	2	1	3	-	0
6	0	0	1	1	1	-	1
7	0	3	2	2	3	-	0
8	0	0	2	1	0	-	0

Los compuestos fueron también activos contra la costra de la manzana, Venturia inaequalis.

Ejemplo 5

Se mantuvo el cultivo de Fusarium culmorum en tubos de ensayo inclinados con agar de malta al 2 % y a 20°C. Entre los trece y diecisiete días antes de un ensayo del producto químico, el cultivo fue transferido a un abono de harina de maíz, que consistía en 400 gramos de harina de maíz al 5 % en un abono preparado para semillas John Innes en una proporción de dos harinas de maíz a tres cubos de abono (cubos de 9 litros de capacidad). Las semillas se prepararon agitando 10 gramos de semillas de trigo en una formulación al 25 % de arcilla caolínica del producto químico (en la cual éste se hallaba bajo la forma de un polvo) o una formulación al 12,5 % de arcilla caolínica (en donde el producto químico se hallaba bajo forma líquida) y en una relación de 1.000 ppm peso/peso, por ejemplo, 40 miligramos de la formulación al 25 % sobre 10 gramos de semillas. Para ensayar el producto químico, se colocaron aproximadamente 100 gramos del suelo mezclado en un tiesto de fibra, colocándose 20 semillas en la superficie y otros 100 gramos aproximadamente se colocaron sobre las semillas. Esto se repitió tres veces haciendo un total de cuatro réplicas. Los tiestos se mantuvieron en el invernadero a temperaturas comprendidas entre 16°C y 20°C. Al cabo de 10 días, se registró el número de semillas germinadas y al cabo de 17 días se descubrieron las raíces y el número de

400914

- 27 -



- plantas sanas fue registrado. Estos registros se compararon con semillas sin tratar y semillas tratadas con mercurio (Agrosan) efectuándose los cálculos para obtener la graduación para el control de la enfermedad. Las graduaciones empleadas fueron las mismas que para el ejemplo anterior. El compuesto No. 3 (tabla 1) dió una graduación de 2.

Ejemplo 6

- Se investigó, mediante ensayos in vitro, la actividad del compuesto de la invención contra una amplia variedad de enfermedades bacteriales de las plantas y enfermedades saprofiticas fungales de post-recogida, en la forma siguiente. Se disolvieron o suspendieron 5 mg del compuesto a ensayar en 10 cc de acetona y se añadieron 2 cc de esta solución o suspensión a 18 cc de agar nutriente (para la enfermedad bacterial) ó 16 cc de agar de malta al 2 % (para la enfermedad fungal), para dar una concentración final de 50 partes por millón del compuesto a ensayar. Al agar de malta se añadieron 2 cc de un preparado de estreptomycin que contenía 100 unidades/cc, para evitar la contaminación bacterial de los ensayos fungales. Los preparados de agar fueron secados durante la noche en platos de petri y a la mañana siguiente se inocularon con la enfermedad bacterial o fungal empleando un inoculador de multipuntos. La actividad antibacterial se evaluó después de 5 días y la actividad antifungal después de 6 días.



400914

Los resultados de los ensayos se indican a continuación en la tabla 5 (actividad antibacterial) y en la tabla 6 (actividad antifungal). La graduación de los resultados es como en el ejemplo 4 anterior. En la tabla 4 se indican los nombres de los organismos de la enfermedad.

T A B L A 4

Organismo de la enfermedad bacterial	Clave tabla 5	Organismo de la enfermedad fungal	Clave tabla 6
<i>Agrobacterium tumefaciens</i>	B1	<i>Nigrospora sphaerica</i>	F1
<i>Gorynebacterium michiganense</i>	B2	<i>Phytophthora Citrophthora</i>	F2
<i>Erwinia carotovora</i>	B4	<i>Alternaria Citri</i>	F3
<i>Xanthomonas oryzae</i>	B5	<i>Diplodia natalensis</i>	F4
<i>Pseudomonas syringae</i>	B6	<i>Phomopsis citri</i>	F5
<i>Streptomyces scabies</i>	B7	<i>Ceratocystis paradoxa</i>	F6
<i>Pseudomonas mors-prunorum</i>	B8	<i>Gloeosporium musarum</i>	F7
<i>Pseudomonas phaseolicola</i>	B9	<i>Penicillium digitatum</i>	F8
<i>Erwinia amylovora</i>	B10	<i>Phoma exigua</i>	F9
		<i>Botrytis tulipae</i>	F10
		<i>Botrodiploia theobromae</i>	F11
		<i>Fusarium caeruleum</i>	F12

400914



T A B L A 5

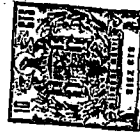
Compuesto No. tabla 1	Clave de la enfermedad (tabla 4)									
	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10
1	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
2	1	2	0	1	2	2	3	0	0	0
3	0	2	0	2	0	2	0	0	0	0

T A B L A 6

Compuesto No. tabla 1	Clave de la enfermedad (tabla 4)											
	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11	F12
1	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
2	3	3	3	3	3	0	3	3	0	3	3	1
3	2	2	2	2	2	0	2	2	2	2	2	2

Ejemplo 7

5. Los compuestos de la invención se ensayaron como algicidas potenciales. Se trató un cultivo de algas mezcladas con una cantidad de una suspensión acuosa del compuesto a ensayar, de forma tal que el cultivo contenía 20 ppm del compuesto. Se encontró que el compuesto No. 2 (tabla 1) con-



troló completamente el crecimiento de algas a esta concentración.

Los siguientes ejemplos ilustran las composiciones pesticidas de la invención.

5. Ejemplo 8

Este ejemplo ilustra un concentrado que comprende un aceite miscible que es fácilmente convertible por dilución con agua en un preparado líquido adecuado para fines de pulverización.

10. El concentrado tiene la siguiente composición:

	<u>% en peso</u>
Compuesto No. 1 (tabla 1)	25,0
"LUBROL" L (condensado de alquilfenol/óxido etilénico; "Lubrol" es una marca registrada)	2,5
15. Dodecibencenosulfonato cálcico	2,5
"AROMASOL" H (disolvente de alquilbenceno; "Aromasol" es una marca registrada)	70,0
	<hr/> 100,0 <hr/>

Ejemplo 9

Este ejemplo ilustra también un concentrado que se encuentra en forma de un aceite miscible. La composición de este concentrado es la siguiente:

20.

400914

- 31 -



	<u>% en peso</u>
Compuesto No. 2 (tabla 1)	25,0
"LUBROL" L ("Lubrol" es una marca registrada)	4,0
Dodecibencenosulfonato cálcico	6,0
5. "AROMASOL" H ("Aromasol" es una marca registrada)	65,0
	<hr/>
	100,0
	<hr/>

Ejemplo 10

Este ejemplo ilustra un polvo humectable que tiene la siguiente composición:

	<u>% en peso</u>
Compuesto No. 3 (tabla 1)	25,0
10. Silicato sódico	5,0
Lignosulfonato cálcico	5,0
Arcilla caolínica	65,0
	<hr/>
	100,0
	<hr/>

Ejemplo 11

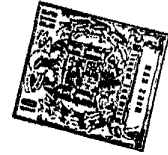
15. Este ejemplo ilustra un fluido pulverizable que comprende una mezcla consistente en un 25 % en peso de compuesto No. 1 de la tabla 1 y un 75 % en peso de xileno.

Ejemplo 12

20. Este ejemplo ilustra un polvo espolvoreable que se puede aplicar directamente a las plantas u otras superficies y comprende 1 % en peso del compuesto No. 2 de la ta-

400914

- 32 -



bla 1 y 99 % en peso de talco.

Ejemplo 13

5. Se mezclaron en un mezclador adecuado 25 partes en peso del compuesto No. de la tabla 1, 65 partes en peso de xileno y 10 partes de un alcohol de alquilarilpoliéter ("Triton" X-100; "Triton" es una marca registrada). De esta forma se obtuvo un concentrado en emulsión que se podía mezclar con agua para producir una emulsión apropiada para su empleo en aplicaciones agrícolas.

10. Ejemplo 14

Se mezclaron completamente 5 partes en peso del compuesto No. 1 de la tabla 1, en un mezclador apropiado, con 95 partes en peso de talco. De esta forma se obtuvo un polvo de espolvoreo.

15. Ejemplo 15

20. Se mezclaron completamente 10 partes en peso del compuesto No. 7 de la tabla 1, 10 partes de un condensado de octilfenol-óxido de etileno ("Lissapol" NX; "Lissapol" es una marca registrada) y 80 partes en peso de alcohol de diacetona. De esta forma se obtuvo un concentrado que, al mezclarlo con agua, dió una dispersión acuosa idónea para aplicaciones en forma de pulverización para combatir plagas de insectos.

Ejemplo 16

25. Este ejemplo ilustra una formulación líquida con-

400914



centrada en forma de emulsión. Se mezclaron entre sí los ingredientes indicados a continuación en las proporciones expuestas y se agitó la mezcla hasta que se formó la dispersión de los componentes.

	<u>% en peso</u>
5. Compuesto No. 5 (tabla 1)	20
"LUBROL" L ("Lubrol" es una marca registrada)	17
Dodecilmbenzenosulfonato cálcico	3
Dicloruro de etileno	45
10. "AROMASOL" H ("Aromasol" es una marca registrada)	15
	<hr/>
	100
	<hr/>

Ejemplo 17

Se molieron los ingredientes indicados a continuación en las proporciones indicadas para producir una mezcla en polvo fácilmente dispersable en líquidos.

	<u>% en peso</u>
15. Compuesto No. 1 (tabla 1)	50
Dispersol T ("Dispersol" es una marca registrada)	5
Arcilla caolínica	45
	<hr/>
	100
	<hr/>

20. Ejemplo 18

Se preparó una composición en forma de granulos

400914

16-10-75



facilmente dispersables en un líquido (agua por ejemplo) moliendo juntos los cuatro primeros ingredientes indicados a continuación en presencia de agua y después se incorporó el acetato sódico. Se secó la mezcla y después se incorporó el acetato sódico. Se secó la mezcla y después se pasó por un tamiz del tamaño 44-100 de malla, Normas Británicas, para obtener el tamaño deseado de gránulos.

		<u>% en peso</u>
	Compuesto No. 2 (tabla 1)	50
10.	Dispersol T	12,5
	Lignosulfonato cálcico	5
	Dodecylbencenosulfonato cálcico	12,5
	Acetato sódico	20
		<hr/>
		100
		<hr/>

15. Ejemplo 19

Se preparó una composición apropiada para recubrimiento de semillas mezclando los tres ingredientes que se indican a continuación en las proporciones expuestas.

		<u>% en peso</u>
20.	Compuesto No. 1 (tabla 1)	80
	Aceite mineral	2
	Arcilla caolínica	18
		<hr/>
		100
		<hr/>

POOR
QUALITY

400914

-35-



Ejemplo 20

Se preparó una composición apropiada para recubrimiento de semillas mezclando los tres ingredientes que se indican a continuación en las proporciones expuestas.

	<u>% en peso</u>
5. Compuesto No. 2 (tabla 1)	80
Aceite mineral	2
Arcilla caolínica	18
	<hr/>
	100
	<hr/>

10. Ejemplo 21

Se preparó una composición granular disolviendo el ingrediente activo en un disolvente, nebulizando la solución obtenida sobre los gránulos de piedra pómez y dejando que se evaporara el disolvente.

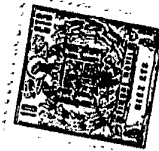
	<u>% en peso</u>
15. Compuesto No. 2 (tabla 1)	5
Gránulos de piedra pómez	95
	<hr/>
	100
	<hr/>

Ejemplo 22

20. Se preparó una dispersión acuosa mezclando y moliendo los ingredientes indicados a continuación en las proporciones expuestas.

**POOR
QUALITY**

400914



	<u>% en peso</u>
Compuesto No. 3 (tabla 1)	40
Lignosulfonato cálcico	10
Agua	50
	<hr/>
	100

5.

A continuación se indican las composiciones o cantidades representadas por las varias marcas y nombres comerciales citadas en los ejemplos anteriores.

- "LUBROL" L es un condensado de 1 mol de nonilfenol con 13 moles de óxido de etileno.
- 10. "AROMASOL" H es una mezcla disolvente de alquilbencenos.
- "DISPERSOL" T es una mezcla de sulfato sódico y un condensado de formaldehído con la sal sódica de ácido naftalensulfónico.
- "LISSAPOL" NX es un condensado de 1 mol de nonilfenol con 8 moles de óxido de etileno.
- "TRITON" X-100 es un alcohol de alquilarilpoliéter.

N O T A
=====

- 15. Describa suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse 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
- 20. invento corresponde a dos solicitudes de patente presentadas en Inglaterra con los Nos y fechas: 7292/71 de 19 de marzo de

**POOR
QUALITY**

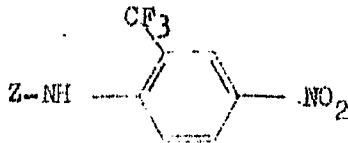
400914

- 37 -

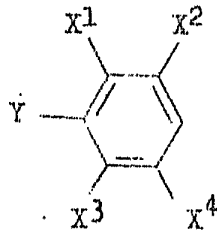


1.971 y 40087/71 de 26 de agosto de 1.971, accogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE COMPOSICIONES PESTICIDAS; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la obtención de composiciones pesticidas, caracterizado porque comprende mezclar, como ingrediente activo, un compuesto de fórmula:



en la que Z representa un radical naftilo halo-sustituido o el radical de fórmula:



15. en la que X¹, X², X³ y X⁴, que pueden ser iguales o diferentes, son átomos de halógeno, e Y es halógeno, trifluorometilo, nitro o alquilo; con uno o más agentes humectantes, dispersantes o emulsionantes.

20. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se mezcla uno o más compuestos que tie-

MCE

**POOR
QUALITY**

400914

- 38 -



nen actividad biológica.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se mezcla un material fertilizante.

5. 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se mezcla de 0,0001 % a 85 % en peso del ingrediente o ingredientes activo.

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque se mezcla de 10 % a 85 % en peso del ingrediente o ingredientes activo.

10. 6.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque se mezcla de 0,0001% a 1,0 % en peso del ingrediente o ingredientes activo.

15. 7.- Procedimiento para la obtención de composiciones pesticidas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 38 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 17 MAYO 1972

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

I. GOMEZ ACEBO Y MODET
p. p. Elmadot L. Gesta Foránder

mE

POOR
QUALITY