

413875



CASE 5-8139

FC 9-5-75

Int. Cl.²: C07C A01N

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 PARA FOMENTAR LA ABCISION DE FRUTOS", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG., residente en BASILEA (Suiza).

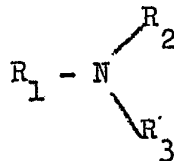
= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. La presente invención se refiere a nuevos agentes para fomentar la abscisión de frutos de cualquier clase, en especial de frutos cítricos, bajo utilización de aminas, sus sales de adición con ácidos inorgánicos u orgánicos, así como sales cuaternarias de tales aminas, en calidad de materias activas.

Los agentes según la invención contienen, en calidad de materias activas, aminas de la fórmula I

10.



(I)

413875

18



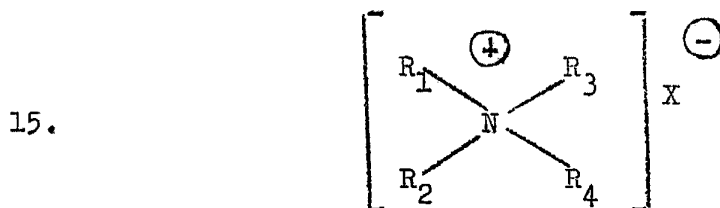
o sus sales de adición con ácidos inorgánicos u orgánicos,

En esta fórmula:

R₁ significa un radical de alquilo o alquenoilo con 8 a 22 átomos de carbono,

5. R₂ y R₃ significan, independientemente entre sí cada uno, hidrógeno o un radical de alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, que puede estar substituido mediante amino, alquilamino o dialquilamino.

10. Las sales cuaternarias de tales aminas, que pueden entrar en consideración en los nuevos agentes además, en calidad de materias activas, corresponden a la fórmula



en la que

20. R₁, R₂ y R₃ tienen las significaciones indicadas bajo la fórmula I,

R₄ representa un radical de alquilo inferior con 1 a 4 átomos de carbono y

X representa el anión de un ácido inorgánico u orgánico.

25. En estas fórmulas son de comprender bajo radicales de alquilo, radicales de cadena rectilínea o ramificada. Para R₂ y R₃ pueden entrar en consideración, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, butilo



- secundario o terciobutilo, así como radicales de n-pentilo, n-hexilo, n-octilo, n-decilo o n-dodecilo y sus isómeros. R_1 representa por ejemplo los radicales de n-octilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo, n-dodecilo, n-tridecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo y n-octadecilo, n-nonadecilamina, n-eicosilamina y sus isómeros ramificados conteniendo hasta 22 átomos de carbono. Los radicales de alqueno R_1 pueden ser de cadena rectilínea o ramificada, es ventajoso el radical de oleilo y el de undecénilo. Los radicales de alquilaminoalquilo y de dialquilaminoalquilo muestran en total de preferencia de 4 a 14 átomos de carbono. R_4 representa los radicales de metilo, etilo, n-propilo, isopropilo o un radical de butilo.
- 5.
- 10.

- Como sales de adición pueden entrar en consideración de preferencia sales de ácidos minerales fuertes, como hidrácidos, por ejemplo ácido clorhídrico, ácido fluobórico (HBF_4), ácido nítrico, ácido fosfórico, ácidos tio- o ditio-fosfórico, ácido sulfúrico, o de ácidos orgánicos, como ácido benzoico, ácidos halobenzoicos, ácido cinámico y ácidos cinámicos substituidos, ácido naftoico, ácido acético, ácido haloacético, ácido propiónico, ácidos halopropiónicos, ácido butírico, ácido láctico, ácido esteárico, ácido oxálico, ácido tartárico, ácido maleico, etc.
- 15.
- 20.

- Para las sales cuaternarias pueden entrar en consideración en calidad de anión X, las de los ácidos relacionados.
- 25.

Las aminas contenidas en los agentes según la invención y sus sales, en las que son de comprender a continuación no solo las sales de adición sino también las sales cuaterna-

413875



rias, son conocidas y se han propuesto entre otras para utilizar como herbicidas y defoliantes.

La utilización herbicida e inhibidora del desarrollo de las plantas de las aminas con objeto de elevar la resistencia al frio y la fructificación se citan en la patente

5. estadounidense número 3.460.936, la patente francesa número 1.375.967 así como la patente alemana número 1.032.023. La inhibición de los vástagos laterales en las plantas, por

10. ejemplo tabaco, soja, y algodón se describe en las patentes estadounidenses número 3.223.517 y 3.506.433 así como en la publicación de solicitud de patente alemana 2.121.009. La acción defoliante de las aminas en cultivos de algodón se describe en la patente estadounidense número 3.056.066 y en la patente francesa número 1.032.967.

15. Los agentes según la invención pueden contener como materias activas por ejemplo las aminas siguientes de la fórmula I y sus sales:

20.	<u>materia activa</u>	<u>número</u>	<u>datos físicos</u>
	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$	1	<u>punto de fusión:</u> 200°-202°
	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$	2	<u>punto de fusión:</u> 182°-185°
	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{13}-\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$	3	<u>punto de fusión:</u> 174°-177°
25.	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$	4	
	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$	5	<u>punto de fusión:</u> 195°-199°
	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$	6	<u>punto de fusión:</u> 165°-166°

413875



TABLA (Continuación)

materia activa	número	datos físicos
5. $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{N} \begin{matrix} / \text{CH}_3 \\ \backslash \text{CH}_3 \end{matrix} \cdot \text{HCl}$	7	<u>punto de fusión: 170°-172°</u>
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{15}-\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$	8	<u>punto de fusión: 125°-130°</u>
10. $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{13}-\text{N} \begin{matrix} / \text{CH}_3 \\ \backslash \text{CH}_3 \end{matrix} \cdot \text{HCl}$	9	<u>punto de fusión: 150°-155°</u>
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{NH}_2$	10	<u>punto de ebullición: 75°-77°/11 mm</u>
15. $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{NH}_2$	11	<u>punto de ebullición: 80°-82°/10 mm</u>
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_9-\text{NH}_2$	12	<u>punto de ebullición: 11°-15°</u>
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{NH}_2$	13	<u>punto de ebullición: 125°-126°/11 mm</u>
20. $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{NH}_2$	14	<u>punto de ebullición: 25°-28°</u>
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{NH}_2$	15	<u>punto de ebullición: 26°-29°</u>
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{13}-\text{NH}_2$	16	<u>punto de ebullición: 36°-38°</u>
25. $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{N} \begin{matrix} / \text{CH}_3 \\ \backslash \text{CH}_3 \end{matrix}$	17	95% técnico.
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{15}-\text{NH}_2$	18	<u>punto de ebullición: 130°-132°/0,1 mm</u>



TABLA (Continuación)

	<u>materia activa</u>	<u>número</u>	<u>datos físicos</u>
5.	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{13}-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$	19	95% técnico.
	$[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{13}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}}}] \oplus \text{J} \ominus$	20	<u>punto de fusión:</u> 228°-230°
10.	$[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}}}] \oplus \text{J} \ominus$	21	<u>punto de fusión:</u> 212°-214°
15.	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \end{array}$	22	
	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{NH}_2$	23	
	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{17}-\text{NH}_2$	24	
20.	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{NH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$	25	
	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_9-\text{NH}-(\text{CH}_2)_9-\text{CH}_3$	26	
	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{CN}}}-\text{NH}_2$	27	<u>punto de ebullición:</u> 124°/20 Torr
25.	$[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-]_3\text{N}$	28	<u>punto de ebullición:</u> 167-169°/0.1 Torr
	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$	29	
	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$	30	
	$\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$		

413875



TABLA (continuación)

	<u>materia activa</u>	<u>número</u>	<u>datos físicos</u>
5.	$\frac{\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7}{\text{CH}_2-\text{NH}_2}$	31	
	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_9\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$	32	<u>punto de ebullición:</u> 124°-/20 Torr
10.	$\frac{[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n]_{-2}\text{N}^{\oplus}}{(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{Cl}^{\oplus}}$	33	
	n=19-21		
	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$	34	
	n=19-21		
15.	$[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n\text{NH}]$		
	n=19-21	35	

20. Como muestran los ensayos, son de especial significación para fomentar la abscisión de frutos en cultivos de cítricos, los agentes según la invención, que contienen, en calidad de materias activas, aminas de la fórmula I, en la que R₁ representa un radical de alquilo con 8 a 18 átomos de carbono, R₂ y R₃ representan cada uno, hidrógeno, un radical de alquilo inferior, de preferencia un radical de metilo o de etilo, o un radical de beta-amino-etilo. Entre las sales de adición son de destacar las de los ácidos inorgánicos, en especial los hidrácidos. Entre las sales cuaternarias se caracterizan en especial las sales de dimetilammonio de ácidos inorgánicos, por ejemplo de hidrácidos.

25.

413073

413875

18



Para la utilización práctica pueden entrar en consideración aquellas materias activas, que no ocasionan defoliación junto a la abscisión del fruto.

Se han acreditado especialmente

- 5. el clorhidrato de dimetildodecilamina,
la decilamina,
la dodecilamina (laurilamina)
la tridodecilamina
la nonilamina
- 10. la hexadecilamina (palmitilamina, cetilamina).

A base de los ensayos siguientes se aclara el fomento de la abscisión de frutos en frutos cítricos.

Las materias activas se rocian como soluciones, en las concentraciones indicadas, sobre ramas con buenas colgaduras de frutos en naranjos diferentes de las clases "Hamlin" y "Pineapple". Después de 7 días se evalúan los ensayos según el método desarrollado por W. C. Wilson y C. H. Hendershott [Proc. Am. Soc. Hort. Sci. 90, 123-129 (1967)]. Con ello se mide la fuerza a emplear para desprender un fruto y en la tabla siguiente se relaciona en tanto por ciento unos controles no tratados.

25.

materia activa número *	concentración en ppm **	fuerza de arranque en tanto por ciento de los controles	defoliación tanto por ciento
2	4000	0	
3	2000	35	
4	2000	0	
5	2000	0	

413875



TABLA (Continuación)

	materia activa número *	concentración en ppm * *	fuerza de arranque en tanto por cien- to de los contro- les	defoliación tanto por ciento
5.	6	2000	0	
	7	2000	0	
	8	2000	30	
	9	2000	0	
	10	2000	< 5	5-10
10.	11	2000	0	0
	12	2000	0	0
	13	2000	0	
	14	2000	0	
	15	2000	0	
15.	16	2000	0	20
	17	2000	0	
	18	2000	< 5	5
	19	2000	0	
	20	2000	< 6	
20.	21	2000	< 6	
	22	2500	27	
	23	4000	84	
	24	4000	100	
	25	4000	50	
25.	27	4000	77	
	28	4000	80	
	29	4000	50	
	31	4000	82	
	32	4000	10	
	controles	4000	100	

413875



Las materias activas se utilizan en forma de suspensiones, emulsiones y soluciones acuosas, que se obtienen a partir de concentrados de materia activa

- a) polvos para aspersiones y
- 5. b) concentrados de emulsión.

La preparación de agentes según la invención se realiza de manera ya conocida, por mezcla y molturación íntimas de las materias activas de la fórmula general I con las materias de vehículo apropiadas, eventualmente con adición de dispersantes o disolventes que sean inertes respecto a las materias activas. Las materias activas pueden presentarse y utilizarse en las formas de elaboración siguientes:

- 10. Concentrados de materia activa Polvos para aspersiones dispersables en agua: (povos humectables), concentrados emulgibles;
- 15.

Formas de elaboración líquidas: Soluciones.

Los concentrados de materia activa dispersable en agua, o sea los polvos para aspersiones (povos humectantes), y los concentrados emulgibles, constituyen agentes que pueden diluirse con agua hasta cualquier concentración que se desee. Constan de materia activa, materia de vehículo, eventuales aditivos que estabilicen la materia activa, sustancias tensioactivas y agentes antiespumantes y eventualmente disolventes. Las concentraciones de materia activa en estos agentes se encuentran entre 5 y 80%.

Los polvos para aspersiones (povos humectables) se obtienen mezclando y moliendo hasta homogeneidad las materias activas con agentes dispersantes y materia de vehículo pulverulentas, en dispositivos apropiados. En calidad de



- materias de vehículo entran en consideración por ejemplo: el caolín, el talco, el bol, el loes, la creta, la piedra caliza, la calcita, el ataclay, la dolomita, la tierra de diatomeas, el ácido silícico precipitado, los silicatos alcalino-térreos, los silicatos de aluminio sódicos y potásicos (feldespatos y mica), los sulfatos de calcio y de magnesio, el óxido de magnesio, las materias sintéticas molidas, los abonos (como sulfato amónico, fosfato amónico, nitrato amónico y urea), los productos vegetales molidos (como harina de cereales, harina de corteza de árbol, aserrín de madera y harina de cáscara de nuez), el polvo de celulosa, los residuos de las extracciones vegetales, el carbón activo, etc., separadamente o en mezcla entre sí.
- 5.
- 10.

- En calidad de dispersantes pueden emplearse, por ejemplo:
- 15.
- 20.
- 25.
- productos de condensación de naftalina sulfonada y derivados de naftalina sulfonada con formaldehído, productos de condensación de la naftalina o bien de los ácidos naftalinsulfónicos con fenol y formaldehído, así como sales alcalinas, amónicas y alcalino-térreas y ácido ligninsulfónico, además sulfonatos alquilarílicos, sales de metales alcalinos y alcalino-térreos del ácido dibutilnaftalinsulfónico, sulfatos de alcohol graso, como sales de hexadecanoles, heptadecanoles, octadecanoles sulfatados y sales de éteres glicólicos de alcohol graso sulfatados, la sal sódica de la oleilmetiltaurida, acetilenglicoles diterciarios, cloruro de dialquildilaurilamonio y sales alcalinas y alcalino-térreas de ácido graso.

En calidad de agentes antiespumantes pueden entrar en consideración, por ejemplo, las siliconas.

413875

413875



Las materias activas se mezclan, muelen, criban y homogeneizan con los suplementos reseñados antes de manera que en los polvos para aspersiones la porción sólida no rebase un tamaño granular de 0,02 a 0,04 mm. Para preparar con-

5. centrados de emulsión se emplean agentes dispersantes como los que se han señalado en los párrafos anteriores, disolventes orgánicos y agua. En calidad de disolventes pueden entrar en consideración, por ejemplo: los alcoholes, el benceno, los xilenos, el tolueno, el sulfóxido dimetílico, las amidas N,N-dialquiladas, los N-óxidos de aminas, en especial trialquilaminas, y las fracciones de aceite mineral que hierven en el intervalo de 120 a 350°. Los disolventes deben ser prácticamente inodoros no fitotóxicos, inertes con respecto a las materias activas y no deben ser fácilmente combustibles.
- 10.
- 15.

- Los agentes según la invención pueden aplicarse además en forma de soluciones. Para ello se disuelve la materia activa o bien varias de las materias activas, de la fórmula general I, en disolventes orgánicos apropiados o agua, mezclas de disolventes o mezclas de disolventes orgánicos con agua. En concepto de disolventes orgánicos pueden emplearse solos o en mezcla entre sí, hidrocarburos alifáticos y aromáticos, sus derivados clorados, alquilnaftalinas, y aceites minerales. Las soluciones deben contener las materias activas en una zona de concentración de 1 a 20%.
- 20.
- 25.

A los agentes según la invención descritos se les puede mezclar para conservación otras materias activas o agentes biocidas, por ejemplo fungicidas, bactericidas, fungistáticos o bacteriostáticos. Los agentes según la invención

413875



pueden contener además todavía microelementos, etc.

A continuación se describen formas de elaboración de las materias activas de la fórmula general I. Las partes indican partes en peso, Los números de las materias activas corresponden a los de las tablas de las págs. 4 y 5.

5.

Polvo para aspersiones

Para la preparación de un polvo para aspersiones al 25% se utilizan las substancias siguientes:

- a) 25 partes de materia activa número 2,
- 10. 8 partes de una mezcla de polioxietileno de nonilfenol y bencensulfonato dodecílico de calcio, 2 partes de fenoxietilenglicol de octilo con 9 a 10 moles de óxido de etileno por mol de octilfenol,
- 15. 5 partes de ácido silícico, 60 partes de caolín;
- b) 25 partes de materia activa número 3,
- 20. 8 partes de una mezcla de polioxietileno de nonilfenol y bencensulfonato dodecílico de calcio, 2 partes de fenoxietilenglicol octílico con 9 a 10 moles de óxido de etileno por mol de octilfenol, 10 partes de ácido silícico, 55 partes de caolín;
- c) 25 partes de materia activa número 6,
- 25. 25 partes de ácido silícico, 5 partes de condensado 3:2:1 de ácido naftalinsulfónico-ácido fenolsulfónico-formaldehído, 5 partes de dibutilnaftilsulfonato sódico, 40 partes de caolín;

413875



- d) 25 partes de materia activa número 8,
 7,5 partes de ácido silícico,
 5,3 partes de éster octaglicólico de octilfenol,
 2,2 partes de 1-bencil-2-estearil-bencimidazol-6,3'-
 5. disulfonato sódico,
 0,5 partes de ácido oleico,
 59,5 partes de bolus alba.
- La materia activa indicada se extiende sobre la materia de vehículo correspondiente (caolín y bolus) y a continuación se mezcla y muele. Se obtiene un polvo para aspersiones de singular humectabilidad y suspendabilidad. De tales polvos para aspersiones pueden obtenerse mediante dilución con agua suspensiones de cualquier concentración de materia activa que se desee.
- 10.
15. Concentrado emulgible
- Para la preparación de concentrados emulgibles al 25% se mezcla entre sí
- a) 250 g de materia activa número 9,
 10 g de fenoxietilenglicol octílico con 9 a 10 moles
 20. de óxido de etileno por mol de octilfenol,
 250 g de metanol,
 1000 cc de agua;
- b) 250 g de materia activa número 10,
 100 g de mezcla de sulfonato de alquilarilo y éter
 25. alquilarilpoliglicólico,
 1000 cc de xileno;
- c) 250 g de materia activa número 11,
 100 g de mezcla de sulfonato alquilarílico y éter
 alquilarilpoliglicólico,

413875

413875



1000 cc de xileno;

- d) 250 g de materia activa número 17,
100 g de emulgente (G-3634 A),
1000 cc de alcohol bencílico;

- 5. e) 250 g de materia activa número 19,
100 g de emulgente (G-3634 A),
1000 cc de alcohol bencílico.

Este concentrado puede diluirse con agua para formar emulsiones a concentraciones apropiadas.

10. Soluciones

- a) 250 g de materia activa número 4,
1000 cc de agua;

- b) 250 g de materia activa número 5,
1000 cc de agua;

- 15. c) 250 g de materia activa número 7,
1000 cc de agua.

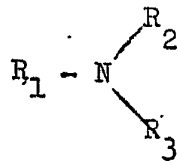
REIVINDICACIONES

20. 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 5774/72 del 19.4.72.

25. 1.- Procedimiento para la preparacion de agentes para fomentar la abscisión de frutos, en especial de cítricos, caracterizado por combinarse, en calidad de materia activa, por lo menos una amina de la fórmula I

413875

413875



(I)

5. en la que
- R_1 significa un radical de alquilo o de alqueni-
lo con 8 a 22 átomos de carbono,
- R_2 y R_3 significan, independientemente entre sí,
hidrógeno o un radical de alquilo con 1 a 12
átomos de carbono, eventualmente substituido
mediante amino, alquilamino o dialquilamino,
y/o sus sales en combinación con vehículos apropiados
y/o agentes de distribución, en forma tal que el contenido
en materia activa quede comprendido entre 5 y 80% y prefe-
riblemente llevando la composición al estado de polvo para
aspersiones con una granulometría en su porción sólida no
superior a 0,02-0,04 mm.
- 10.
15. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado, porque, en calidad de materia activa, se eli-
ge por lo menos una amina de la fórmula I, en la que R_1
significa un radical de alquilo con 8 a 18 átomos de
carbono, R_2 y R_3 significan, independientemente entre sí,
hidrógeno, un radical de alquilo inferior con 1 a 4 áto-
mos de carbono o un radical de aminoalquilo, y/o sales
de tales aminas en combinación con vehículos apropiados
y/o agentes de distribución.
- 20.
25. 3.- Procedimiento, según la reivindicación 2, ca-
racterizado, porque en calidad de materia activa se selec-
ciona por lo menos una amina de la fórmula I de la reivin-

413875

- 17 -

413875



1973

dicación 1, en la que R_1 significa un radical de alquilo con 8 a 18 átomos de carbono, R_2 y R_3 significan, independientemente entre sí, y cada uno, un radical de metilo o de alquilo o el radical de beta-aminoalquilo.

5.

4.- Procedimiento, según la reivindicación 2, caracterizado porque en calidad de materia activa, se seleccionan más especialmente clorhidrato de dimetil-dodecilamina, decilamino, dodecilamina, tridecilamina, octilamina, nonilamina, ó hexadecilamina.

10.

5.- Procedimiento para la preparación de agentes para fomentar la abscisión de frutos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 17 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

15.

Madrid, a 18 de Abril de 1973.

p. a.

JAIME ISERN

p. p.

~~_____~~
Firmado: JOSE F. NIETO

fm.