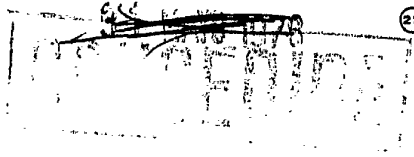


MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA



10 ES

11

21

22

NUMERO
456.891
FECHA DE PRESENTACION

10 A1

PATENTE DE INVENCION

40 PRIORIDADES:	42 FECHA	43 PAIS
41 NUMERO		
74.34529	8.10.74	FRANCIA

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	COYF;A01N	

54 TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE COMPOSICIONES FUNGICIDAS A BASE DE
β-HIDROXIETIL FOSFONATOS.

71 SOLICITANTE (S)

PHILAGRO, S.A.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

14-20, rue Pierre Baizat, 69009 LYON, Francia.

72 INVENTOR (ES)

Stéphane TRINH, Ing., Alain MORALY, Ing., Jean-Michel GAULLIARD, Ing

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

Al inscribirse en el Registro de acuerdo
con los datos que aparecen en el presente
formulario de inscripción y según lo con-
tenido de la Memoria adjunta.

UTILÍZASE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

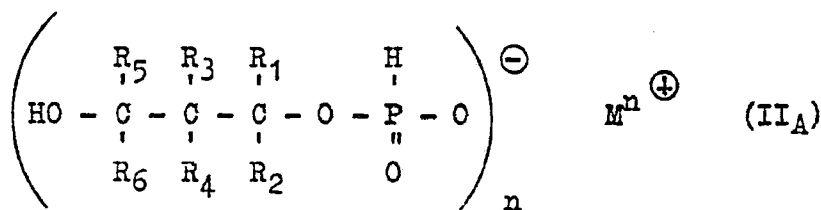
20 JUL. 1978

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar composiciones fungicidas a base de fosfitos.

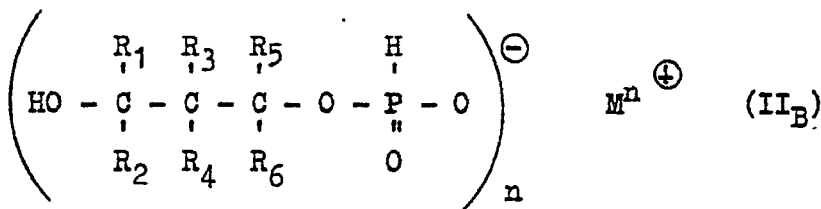
Más particularmente, se refiere a un procedimiento de obtención de composiciones utilizables para la lucha contra las setas parásitas de las plantas, que contienen como materia activa por lo menos un compuesto de al menos, una de las fórmulas:

5

10



15



20

en las cuales, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, idénticas o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo eventualmente halogenado que contiene de 1 a 5 átomos de carbono, con preferencia 1 a 3; M representa un átomo de hidrógeno, de metal o un radical ammonio o alquilo- o alcanolammonio y n es un número entero igual a la valencia de M.

25

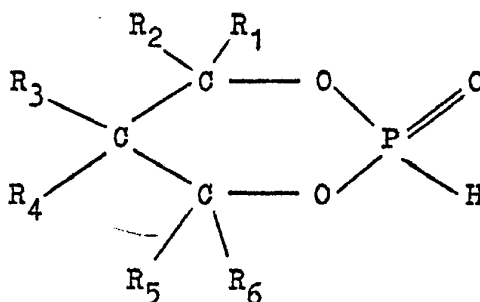
Entre los metales utilizables, pueden citarse los metales alcalinos y alcalino-térreos, tales como sodio, potasio, bario, calcio, magnesio o metales más pesados, tales como hierro, cobre, zinc, manganeso, níquel, cobalto, aluminio y mercurio.

30

Las composiciones fungicidas obtenidas según la invención son utilizables especialmente para la lucha contra el mildew de la viña (Plasmopara viticola), del tabaco (Peronospora tabaccae), y del lúpulo (Seudoponospora humili).

El proceso de la invención comprende preparar los com-
puestos de fórmula II_A y II_B por hidrólisis alcalina de los
compuestos cíclicos de fórmula:

5



10

en la que R₁ a R₆ se definen como anteriormente. Por este pro-
cedimiento, se ha preparado el O(3-hidroxi propil) fosfonato sódico.

15

Bajo agitación, se carga 0,07 mol (8,54 g) de 2-hi-
droxi 1,3,2-dioxafosforinano y 500 cc de agua. Después de di-
solución total, se añade gota a gota una solución de 0,07 mol
(2,8 g) de sosa y 50 cc de agua. Se deja reaccionar bajo agita-
ción, durante 15 mn. Se expulsa al agua, luego se seca a tem-
peratura ambiente el producto obtenido, bajo vacío.

20

Rendimiento : 100 %

Al ser higroscópicos los productos obtenidos, es di-
fícil dar un punto de fusión correcto.

Análisis centesimal para C₃H₈O₄PN_a

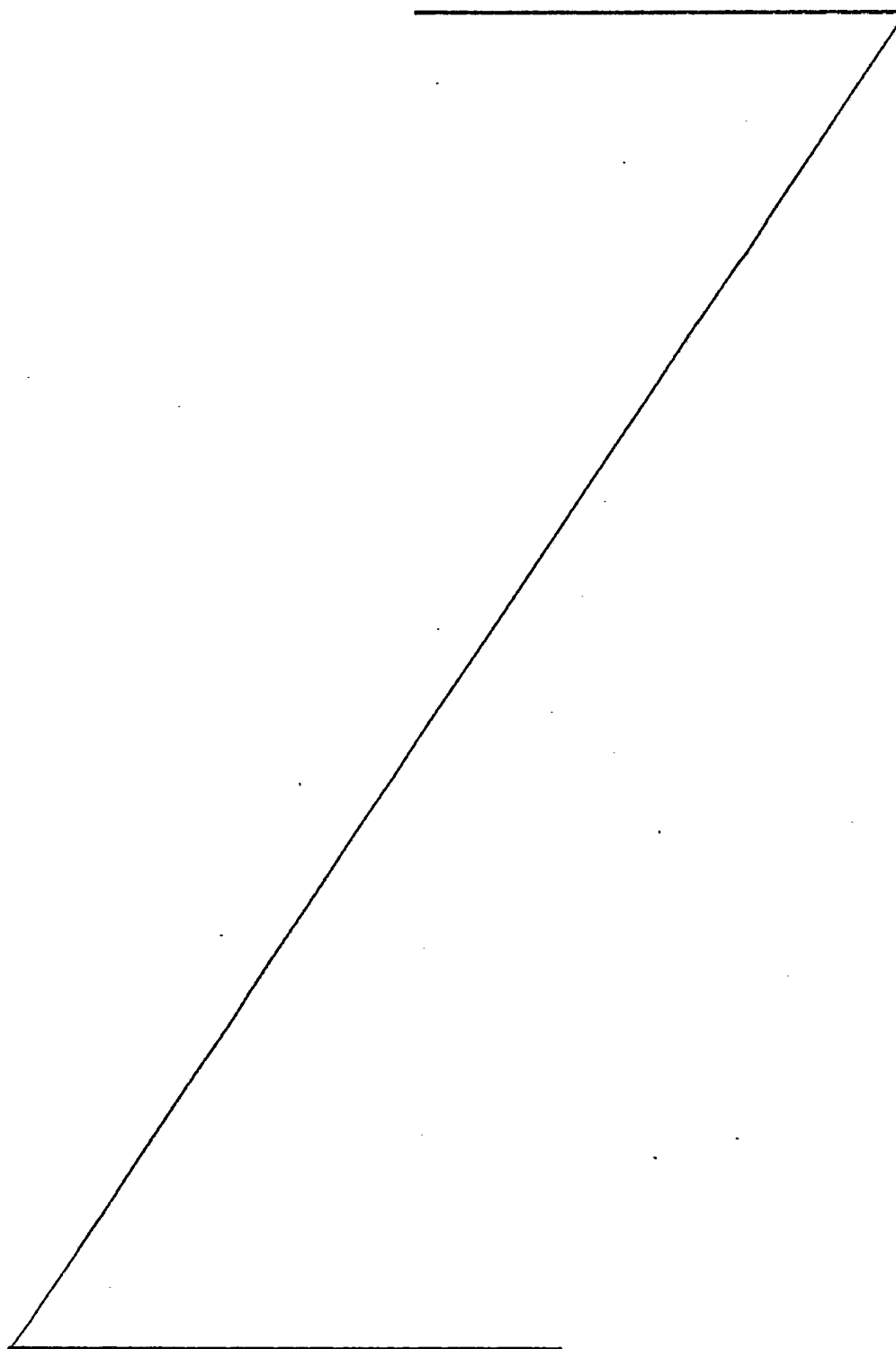
25

Análisis	C%	H%	p%
Calculado	22,22	4,94	19,14
Hallado	22,13	5,16	19,07

De igual manera, partiendo de los 2-hidroxi 1,3,2-di-
oxafosforinanos correspondientes, se han obtenido los compuestos
lineales siguientes, dando cada compuesto cíclico disimétrico

30

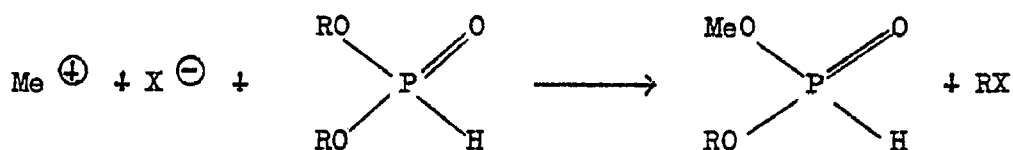
una mezcla de los dos isómeros de fórmulas II_A y II_B como muestra el estudio de los espectros de resonancia magnética nuclear hecho sobre estos productos



II _A + II _B	Fórmula bruta	Constantes físicas	Rendimiento
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HO}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{O}^- \\ \diagdown \text{O} \end{array} \\ \\ \text{H} \end{array} \quad \text{Na}^+$ $\begin{array}{c} \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}-\text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{O}^- \\ \diagdown \text{O} \end{array} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{H} \end{array} \quad \text{Na}^+$	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_4\text{PNa}$	Producto higroscópico	100
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{O}^- \\ \diagdown \text{O} \end{array} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{H} \end{array} \quad \text{Na}^+$	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_4\text{PNa}$	Fusión 157-159°C	100
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HO}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}-\text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{O}^- \\ \diagdown \text{O} \end{array} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{H} \end{array} \quad \text{Na}^+$	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_4\text{PNa}$	Producto higroscópico	100
$\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{O}-\text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{O}^- \\ \diagdown \text{O} \end{array} \\ \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{H} \end{array} \quad \text{Na}^+$ $\begin{array}{c} \text{HO}-\text{CH} - \text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{O}^- \\ \diagdown \text{O} \end{array} \\ \quad \\ \text{C}_3\text{H}_7 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \quad \text{Na}^+$	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_4\text{PNa}$	Producto higroscópico	100

Rendimiento	Análisis centesimal	
	Calculado	hallado
100 %	C 27,27 H 5,68 P 17,61	25,32 6,33 16,52
100 %	C 31,60 H 6,32	31,84 6,34
100 %	C 31,58 H 6,32 P 16,32	31,54 6,32 16,19
100 %	C 41,38 H 7,76 P 13,36	41,26 7,98 13,24

También pueden obtenerse según procedimientos conocidos de preparación de monoésteres del ácido fosforoso, por ejemplo (journal de Génie Chimique de l'Académie de Chimie de l'URSS, 1972, volumen 42, pág. 1930) por dealquilación de los diésteres correspondientes con halogenuros metálicos según la reacción:



Puede llegarse al mismo resultado, por tratamiento de un dialquilfosfito por una base (sosa o amoníaco) (cf. Journ. Org. Chem. 1962, p. 2521).

Por otra parte, la solicitante ha verificado que durante el almacenamiento, los compuestos según la invención tienen tendencia a condensarse para formar oligómeros más viscosos. Estos productos vuelven a dar muy fácilmente los compuestos activos de fórmula II por disolución en agua.

Los ejemplos siguientes ilustran a título no limitativo, las propiedades fungicidas de los compuestos siguientes:

- 1) O(3-hidroxi-propil) fosfonato sódico,
- 2) Mezcla de O(3-hidroxi 3-metilpropil) fosfonato sódico y de O(3-hidroxi 1-metilpropil) fosfonato sódico,
- 3) O(3-hidroxi 1,3-dimetilpropil) fosfonato sódico,
- 4) O(3-hidroxi 2,2-dimetilpropil) fosfonato sódico,
- 5) Mezcla de O(3-hidroxi 1 n-propil 2-etilpropil) fosfonato y de O(3-hidroxi 2-etil 3 n-propilpropil) fosfonato sódico.

Ejemplo 1 : Prueba in vivo sobre Plasmodium viticola, phycomycata sobre plantones de viña:

a) Tratamiento preventivo

Mediante pulverización con pistola, se tratan plantones de viña (cepa Gamay) cultivados en macetas, sobre la cara inferior de las hojas, con una suspensión acuosa de un polvo humectable con la siguiente composición ponderal:

- 5 - materia activa a probar 20 %
- defloculante (lignosulfato cálcico) 5
- humectante (alquilarilsulfonato sódico) 1
- carga (silicato de aluminio) 74

10 en dilución requerida, que contiene la materia activa a probar a la dosis considerada; cada prueba es objeto de tres repeticiones.

15 Al cabo de 48 horas, la contaminación se hace por pulverización sobre la cara inferior de las hojas de una suspensión acuosa de 80.000 unidades por cm^3 aproximadamente de esporas de la seta.

 Seguidamente, las macetas se colocan durante 48 horas en célula de incubación a 100 % de humedad relativa y 20°C.

 Después de 9 días de la infestación, se hace el control de los plantones.

20 En estas condiciones, se observa que a la dosis de 0,5 g/l, los compuestos 2,3,4 y 8 ejercen una protección total y los compuestos 1 y 5 una buena protección.

 Además, conviene hacer constar que ninguno de los productos probados ha mostrado la menor fitotoxicidad.

25 b) Tratamiento después de la contaminación

 Se opera como se indica en el párrafo a), con la diferencia de que se efectúa primero la contaminación, luego el tratamiento con la materia activa a probar, haciéndose la observación 9 días después de la contaminación.

30 En estas condiciones, se observa que a la dosis de

1 g/l, los compuestos 3,5,6,7, y 8 provocan un alto completo del desarrollo del mildew sobre los plantones de viña.

c) Prueba de sitemia por absorción por raíces sobre el mildew de la viña.

5 Se riegan varios pies de viña (cepa Gamay) que están, cada uno, en un recipiente que contiene vermiculita y una solución nutritiva, con 40 cm³ de una solución a 0,5 g/l de la materia a probar, Al cabo de 2 días, se contamina la viña con una suspensión acuosa que contenga 100.000 esporas por cm³ de Plasmopara viticola. Se deja incubar durante 48 horas en una 10 cámara a 20°C y a 100 % de humedad relativa. La observación del grado de infestación tiene lugar al cabo de unos 9 días, haciendo referencia a un testigo infectado que ha sido regado con 40 cm³ de agua destilada.

15 En estas condiciones, se observa que, a esta dosis de 0,5 g/l, los compuestos 1 a 3 y 5 a 9, absorbidos por las raíces, ejercen una protección total de las hojas de viña contra el mildew, lo que demuestra el carácter sistemático de estos compuestos.

20 Ejemplo 2 : Prueba in vivo sobre plantas de melón sobre Colletotrichum lagenarium (ascomiceta), responsable de la antracnosis del melón.

25 Mediante pulverización con pistola, se tratan plantas de melón (cantaloup) de 8 días, con una suspensión acuosa de un polvo humectable de igual composición que en el ejemplo 1, que contiene 2 g/l del producto a probar, sobre la cara superior de las hojas cotiledonarias. Al cabo de 48 horas, se hace un segundo tratamiento en iguales condiciones. Se pulveriza con pistola del tipo Fisher, una suspensión de esporas de Colletotrichum lagenarium, (100.000 sp/ml) sobre la cara superior de las 30

hojas, y se dejan las plántulas en incubación durante 48 horas, en célula húmeda. La observación se hace de 8 a 10 días más tarde.

5 En estas condiciones, se observa que los compuestos 3 y 5 ejercen una buena protección contra la seta.

Ejemplo 3 : Prueba in vivo sobre planta de apio sobre Septoria apii (fungi imperfecti), responsable de la septoriosis del apio.

10 Para la prueba se utilizan unas plantas de apio cultivadas en recipientes, de la variedad celeri dorado Plein Blanc de Paris, de unos 3 meses, en fase de 4 a 5 hojas.

15 El tratamiento fungicida se hace en dos veces a 48 h de intervalo entre cada pulverización, con ayuda de una pistola Fisher, sobre la superficie inferior de las hojas, cada vez con una suspensión acuosa de un polvo humectable de igual composición que en el ejemplo 1, que contiene 1 g/l de materia activa.

20 La contaminación se hace 24 horas después, por pulverización de una suspensión de 700.000 sp/cm³ aproximadamente, sobre la superficie inferior de las hojas. Luego, las macetas se colocan en célula húmeda de incubación durante 72 horas. El control de las plantas se hace unas 3 semanas después de la contaminación.

Para que la prueba sea válida, es preciso que las 2 plantas testigo estén infectadas por lo menos al 75 %.

25 En estas condiciones, se observa que los compuestos 3 y 5 ejercen una buena protección de las plantas contra el champiñón.

30 Estos ejemplos demuestran las notables propiedades fungicidas de los productos según la invención, caracterizados por una acción inmediata y sistemática sobre las ficomicetas ta

les como el mildew de la viña asociado a una ausencia de fitotoxicidad y una eficacia sobre setas pertenecientes a otras familias tales como ascomicetas y fungi imperfecti.

5 También se han obtenido resultados interesantes para la lucha contra el mildew del tabaco y del lúpulo. Estos compuestos también se han revelado muy eficaces sobre otros tipos de setas parásitas tales como: Peronospora tabacii, Seudoperonospora humili, Phytophthora cactorum, Phytophthora capsidi, Bremia lactucas, Phytophthora infestans, Peronospora sp., Phytophthora palmivora, Phaseoli, Phytophthora megasperma, Phytophthora dreschsteri y otras Phytophthora sp., sobre cultivos templados o tropicales, tales como: tabaco, lúpulo, cultivos hortícolas, y especialmente, fresas, pimiento, cebolla, tomate, judía, sobre plantas ornamentales, sobre ananas, soja, limón, cacao, cocotero, euea.

10

15

Estos compuestos convienen, pues, particularmente bien para ser utilizados en tratamiento preventivo o curativo contra las enfermedades fúngicas de las plantas, sobre todo el mildew de la viña.

20 Los compuestos según la invención pueden ser ventajosamente utilizados mezclados entre ellos o con otros fungicidas conocidos como los ditiocarbomatos metálicos (manebo, zinebo, mancozebo), las sales básicas y los hidróxidos de cobre (oxiclорuro, oxisulfato), los (tetrahidro) ftalimidias (captano, captafol, folpel), el N(1-butilcarbamoil) 2-benzimidazol carbamato de metilo (benomil), los 1,2-di-(3-metoxi o etil) carbonil 2-tioureido benzenos (tiofanatos), el 2-benzimidazol carbamato de metilo, etc., sea para completar el espectro de actividad de los compuestos según la invención o para aumentar su remanencia.

25

30

La solicitante ha verificado igualmente que los compuestos pueden ser mezclados con otros derivados fosforados fungicidas antimildeus, especialmente los 2-hidroxi 1,3,2-dioxafosfolanos, los β -hidroxietilfosfitos, el ácido fosforoso y sus sales, los monoésteres fosfónicos y sus sales, los diésteres fosfónicos, los compuestos difosforados cíclicos y los aminofosfitos que son objeto, respectivamente, de las solicitudes de patente francesa números 73.01803, 73.37994, 73.43081, 73.45627, 74.08995, 74.10888 y 74.13246.

Las dosis de empleo pueden variar en amplios límites según la virulencia de la seta y las condiciones climáticas. De una manera general, convienen unas composiciones entre 0,01 y 5 g/l de materia activa.

Para su empleo práctico, los compuestos según la invención raramente se utilizan solos. Lo más frecuente es que formen parte de formulaciones que comprenden, en general, además de la materia activa según la invención, un soporte y/o un agente tensio-activo.

El término "soporte" en el sentido de la presente invención designa una materia, orgánica o mineral, natural o sintética, con la cual se asocia la materia activa para facilitar su aplicación sobre la planta, sobre granos o sobre el suelo, o su transporte o su manipulación. El soporte puede ser sólido (arcilla, silicatos naturales o sintéticos, resinas, ceras, abonos sólidos...) o fluidos (agua, alcoholes, cetonas, fracciones de petróleo hidrocarburos clorados, gas licuado).

El agente tensio-activo puede ser un agente emulsificante, dispersante o humectante, iónico o no iónico. Pueden citarse, por ejemplo, sales de ácidos poliacrílicos, de ácidos lignino sulfónicos, condensados de óxido de etileno sobre alco-

holes grasos, ácidos grasos o aminas grasas.

Las composiciones según la invención pueden prepararse bajo la forma de polvos humectables, de polvos para espolvorear, granulados, de soluciones, de concentrados emulsionables, de emulsiones, de concentrados en suspensión y de aerosoles.

Los polvos humectables se preparan habitualmente de modo que contengan de 20 a 95 % en peso de materia y contienen habitualmente, además de un soporte sólido, de 0 a 5 % en peso de agente humectable, de 3 a 10 % en peso de un agente dispersante y, cuando es necesario, de 0 a 10 % en peso de uno o varios estabilizantes y/o otros aditivos como agentes de penetración, adhesivos o agentes anti-aterronantes, colorantes etc.

A título de ejemplo he aquí la composición de un polvo humectable:

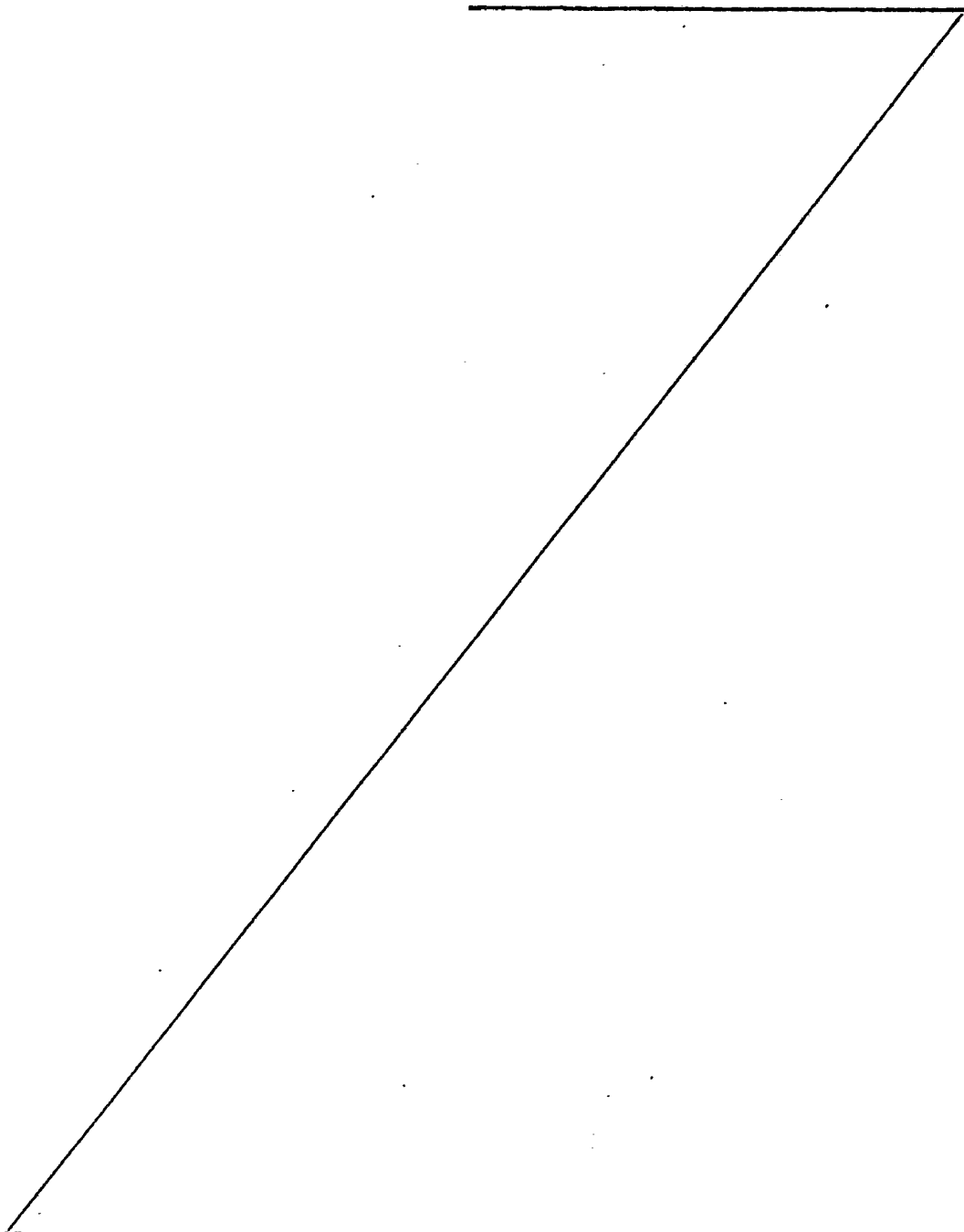
- materia activa	50 %
- lignosulfato cálcico (defloculante)	5
- agente humectante aniónico	1
- sílice anti-aterronante	5
- caolín (carga)	39

En el cuadro general de la presente invención están comprendidas dispersiones y emulsiones acuosas, por ejemplo composiciones obtenidas diluyendo en agua un polvo humectable o un concentrado emulsionable según la invención. Estas emulsiones pueden ser del tipo agua-en-aceite o del tipo aceite-en-agua, y pueden tener una consistencia espesa como la de una mayonesa.

Las composiciones según la invención pueden contener otros ingredientes, por ejemplo coloides protectores, aditivos o espesantes, agentes tioxotropos, estabilizantes o secuestrantes, así como otras materias activas conocidas de propiedades

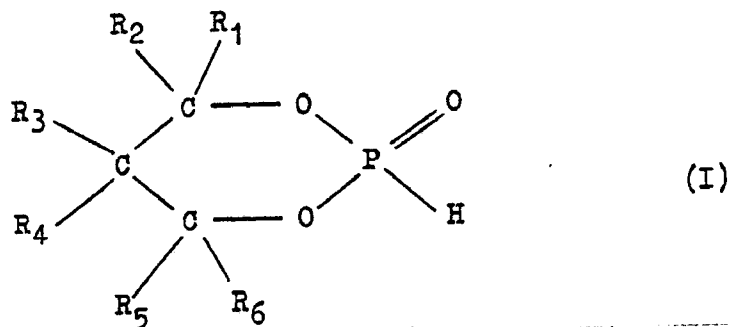
pesticidas, y particularmente acaricidas o insecticidas.

5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar, que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

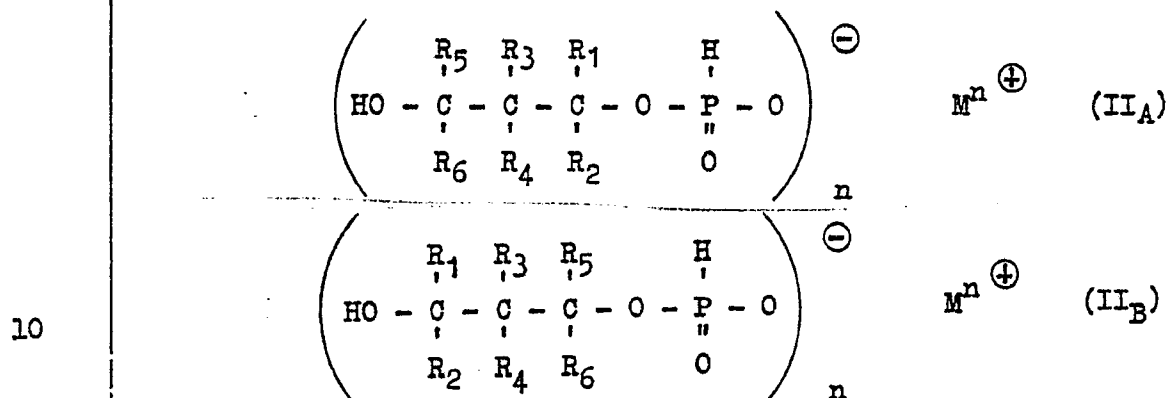


REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento de obtención de composiciones fungicidas a base de β -hidroxiethyl fosfonatos, utilizables para la lucha contra las enfermedades fúngicas de las plantas, caracterizado porque en una primera etapa se hidrolizan o saponifican compuestos de fórmula:



para obtener β -hidroxiethyl fosfonatos de fórmulas:



10 en las cuales $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6$ idénticas o diferentes representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo eventualmente halogenado, que contiene de 1 a 5 átomos de carbono; M representa un átomo de hidrógeno, de metal o un radical amonio o alquil- o alcanolamonio; y n es un número entero igual a la valencia de M; y en una segunda etapa los compuestos obtenidos se combinan con un soporte inerte y con un agente tensio-activo, a razón de 20 a 95% en peso.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 y R_6 representan hidrógeno o

20

un radical alquilo que contiene de 1 a 3 átomos de carbono.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque, como máximo, tres de los radicales R son radicales alquilo, y el resto son hidrógeno.

5 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el metal es un metal alcalino.

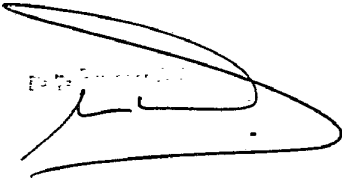
10 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque en la primera etapa se prepara O(3-hidroxi 2,2-dimetil propil) fosfonato sódico.

6.- Procedimiento de obtención de composiciones fungicidas a base de β -hidroxietil fosfonatos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15 Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 10 ABR. 1978

PHILAGRO, S.A.


F. J. ...

