

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

467.744

(19) ES	(11) NUMERO	(10) A1
(21)	467.744	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	
	10.3.78	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
P-196611	11.3.77	Polonia

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	A01N; C07D	

(54) TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN FUNGICIDA QUE CONTIENE SALES ORGANICAS DE AMONIO CUATERNARIO"

(71) SOLICITANTE (S)

INSTYTUT PRZEMYSZU ORGANICZNEGO y POLITECHNIKA WROCZAWSKA

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Annopol Str., 6, Warszawa, Polonia y Wybrzeze Wyspianskiego Str., 27, Wroclaw, Polonia

(72) INVENTOR (ES)

Stanislaw Witek, Małgorzata Oswiecimska, Janina Ptaszkowska, Edmund Bakuniak, Jadwiga Gorska-Poczopko y Eugeniusz Yaszcz

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 68.467)

IFG

POOR QUALITY

Esta invención se refiere a un fungicida que contiene -como agente activo- los compuestos de la fórmula general I. Dicha fórmula y las restantes que se citan se encuentran al final de la parte descriptiva.

5 Para la represión de los hongos patógenos del género *Alternaria* y especialmente del género *Phytophthora*, es conocido el uso de agentes que contienen sustancias activas tales como ditiocarbamatos, compuestos de cobre, compuestos de organo-estaño, y otros.

10 Entre los anteriores, es utilizado con gran frecuencia el mankozeb (un complejo de sal de manganeso del ácido etilen-bis-ditiocarbámico con iones zinc), oxiclорuro de cobre y acetato de fen-estaño.

15 Los agentes anteriores reprimen los hongos de los géneros *Phytophthora* y *Alternaria*; sin embargo, ninguno de ellos es un agente sistémico.

20 El uso preventivo del oxiclорuro de cobre requiere la aplicación de dosis muy elevadas (aproximadamente 8 kg/ha; el acetato de fen-estaño, como todos los fungicidas de organo-estaño, es altamente tóxico para todos los mamíferos; zineb y mankozeb tienen una actividad protectora relativamente corta. Los fungicidas arriba mencionados no son, tampoco, solubles en agua. La solubilidad en agua es otro factor importante, dado que la germinación de las esporas tienen lugar en agua. Asimismo, como los compuestos arriba citados no son agentes sistémicos, los mismos no evitan la infección de las hojas desarrolladas nuevamente después de la aplicación del fungicida.

30 Inesperadamente, se ha comprobado que los compuestos de la fórmula general I, en la que:

X es un ion haluro o metil-sulfato con "n" igual a 1 ó 2,

R¹ y R² son radicales alcohilo con 1-4 átomos de carbono,

R³ es un radical alcohilo con 1-4 átomos de carbono o un radical ciclohexilo,

R⁴ es un radical alcohilo con 1-18 átomos de carbono,

o bien

R² y R³ junto con el átomo de nitrógeno forman un anillo con la fórmula 2, en la que:

W es un átomo de oxígeno, un grupo metileno o un átomo de nitrógeno sustituido como en la fórmula 3, donde R¹ y R⁴ tienen el significado arriba indicado, U e Y son átomos de hidrógeno o grupos metilo, Z es un átomo de hidrógeno,

o bien

Y y Z son, juntos, un átomo de oxígeno; tienen una poderosa, así como sistémica, acción frente a los hongos, especialmente de los géneros *Alternaria* y *Phytophthora*.

El agente de acuerdo con la presente invención que contiene como sustancia activa compuestos de la fórmula general I, puede contener también aditivos conocidos tales como vehículos minerales u orgánicos, diluyentes o disolventes, sustancias tensioactivas, tampones y adherentes.

La efectividad de los agentes de acuerdo con la presente invención se ha ensayado durante estudios biológicos in vitro sobre los hongos siguientes: *Alternaria*

-tenuis, Botrytis cinerea y Aspergillus niger. Los resultados se dan en la Tabla I

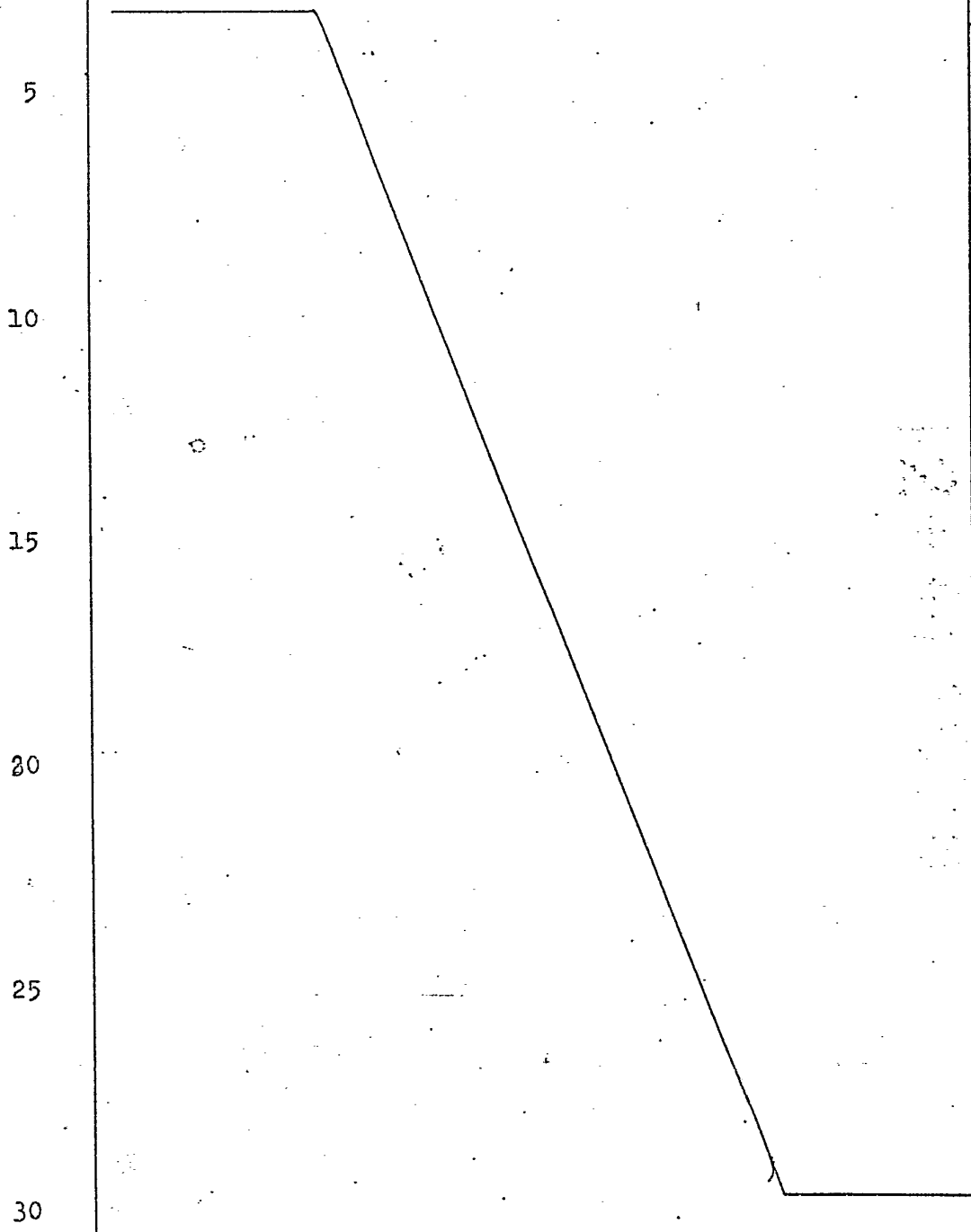


TABLA I


Efectividad de los agentes de la fórmula general 1

No	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	X	n	
1	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-C ₂ H ₅	Cl	1	
2	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-C ₃ H ₇	Cl	1	
3	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-C ₄ H ₉	Cl	1	
4	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-C ₆ H ₁₃	Cl	1	
5	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-C ₇ H ₁₅	Cl	1	
6	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-C ₈ H ₁₇	Cl	1	
7	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-C ₉ H ₁₉	Cl	1	
8	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-C ₁₀ H ₂₁	Cl	1	
9	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-C ₁₂ H ₂₅	Cl	1	
10	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-C ₁₈ H ₃₇	Cl	1	
11	-CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₂	-CH ₃	C ₁₆ H ₃₃	Cl	1	
12	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂	-CH ₃	C ₁₈ H ₃₇	Cl	1	
13	-CH ₃	-CH ₂ /CH ₂ /CH ₂	-CH ₃	C ₁₂ H ₂₅	Cl	1	
14	-CH ₃	-CH ₂ /CH ₂ /3CH ₂	-CH ₃	C ₁₈ H ₃₇	Cl	1	
Fungicida de referencia conocido							
				zineb			
				mankozeb			

Concentración que inhibe la germinación de esporas en ppm		Concentración que inhibe el crecimiento de micelios lineales en ppm	
Alternaria tenuis	Botrytis cinerea	Alternaria tenuis	Botrytis cinerea
1000	1000	200	200
1000	1000	20	20
1000	1000	20	20
1000	1000	200	200
1000	1000	200	200
1000	1000	±20	±20
1000	1000	20	20
100	100	20	20
10	±10	20	20
100	100	2000	2000
±10	10	±2000	±2000
100	100	2000	2000
10	10	2000	2000
±10	10	2000	2000
100	100	200	200
±10	100	200	200

TABLA I

Efectividad de los agentes de la fórmula general 1

No	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	X	n	Concentración
							germinación de
							Alternaria
							tenuis
1	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-C ₂ H ₅	Cl	1	1000
2	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-C ₃ H ₇	Cl	1	1000
3	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-C ₄ H ₉	Cl	1	1000
4	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-C ₆ H ₁₃	Cl	1	1000
5	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-C ₇ H ₁₅	Cl	1	1000
6	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-C ₈ H ₁₇	Cl	1	1000
7	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-C ₉ H ₁₉	Cl	1	1000
8	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-C ₁₀ H ₂₁	Cl	1	100
9	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-C ₁₂ H ₂₅	Cl	1	10
10	-CH ₃	-CH ₃		-C ₁₈ H ₃₇	Cl	1	100
11	-CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₂		C ₁₆ H ₃₃	Cl	1	±10
12	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂		C ₁₈ H ₃₇	Cl	1	100
13	-CH ₃	-CH ₂ /CH ₂ / ₃ CH ₂		C ₁₂ H ₂₅	Cl	1	10
14	-CH ₃	-CH ₂ /CH ₂ / ₃ CH ₂		C ₁₈ H ₃₇	Cl	1	±10
Fungicida de referencia conocido				zineb			100
				mankozeb			±10

A I

general 1

X	n	Concentración que inhibe la germinación de esporas en opm		Concentración que inhibe el crecimiento de micelios lineales en ppm
		Alternaria tenuis	Botrytis cinerea	Aspergillus niger
Cl	1	1000	1000	200
Cl	1	1000	1000	20
Cl	1	1000	1000	20
Cl	1	1000	1000	200
Cl	1	1000	1000	200
Cl	1	1000	1000	±20
Cl	1	1000	1000	20
Cl	1	100	100	20
Cl	1	10	±10	20
Cl	1	100	100	2000
Cl	1	±10	10	±2000
Cl	1	100	100	2000
Cl	1	10	10	2000
Cl	1	±10	10	2000
		100	100	200
zeb		±10	100	200

5 Ejemplo I.- 50 partes en peso de cloruro de dodecilo-xime-
til-trimetilamina, 40 partes en peso de vehículo mineral
(tierra de diatomeas), 2 partes en peso de agente humec-
tante + 8 partes en peso de agente dispersante (lejía re-
sidual de sulfito de calcio).

10 El fungicida preparado como se indica arriba
se ensayó en concentraciones del compuesto activo de 0,1%
y 0,01% y se comparó su efectividad con la de un fungici-
da conocido (mankozeb). Se llevaron a cabo investigacio-
nes sobre plantas jóvenes de tomate en la fase de 5-6 ho-
jas, pulverizando las plantas con la sustancia ensayada e
infectando después con una suspensión de esporas de *Phytoph-
thora infestans*. Los porcentajes de plantas infectadas se
15 evaluaron luego en comparación con plantas no pulverizadas
(testigo) al cabo de 6 días. Los resultados se dan en la
tabla 2.

Tabla 2

20 Efectividad del agente obtenido en el ejemplo I
frente al tizón de la patata (*Phytophthora infestans*).

Fungicida	Concentración en %	Porcentaje de plantas infectadas
25 Agente del ejemplo I	0,01	25,8
	0,1	0,0
mankozeb	0,01	34,1
	0,1	9,0
30 Testigo (sin el preparado)	-	100,0

Ejemplo II.- 10 partes en peso de cloruro de dodeciloxi metil-trimetilamina, 0,3 partes en peso de alcoholilarilpoli glicol-éter, 89,7 partes en peso de agua destilada.

5 El fungicida preparado como se indica arriba se ha estudiado en cuanto a actividad sistémica en comparación con un fungicida sistémico conocido -carbendazime- (éster metílico del ácido N-(2-benzimidazol)-carbámico) y un agente preventivo -mankozebe-.

10 El agente del ejemplo y los fungicidas de referencia se diluyeron con agua destilada a concentraciones de 1,0, 0,1 y 0,01%. Se sumergieron las raíces de plantas jóvenes de judía en las soluciones durante 24 horas. A continuación, los brotes se cortaron en fragmentos de 1 cm. Los fragmentos, de 5 en 5, se pusieron después en cápsulas
 15 Petri con un nutriente de agar-patata infectado con esporas de *Aspergillus niger*. Se midió la zona de inhibición del crecimiento de micelios alrededor de los fragmentos al cabo de 4 días. Los resultados se dan en la tabla 3.

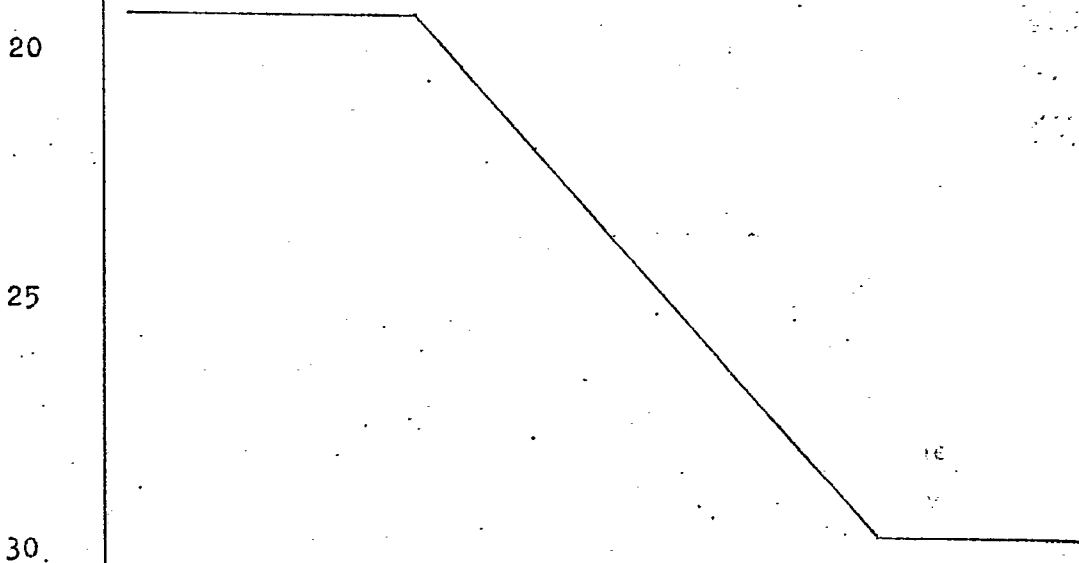


Tabla 3

Actividad sistémica del agente de la fórmula general 1.

5

10

15

20

25

30

Agente ensayado	Concentración en %	Diámetro de la zona de inhibición del crecimiento de micelios de <i>Aspergillus niger</i> alrededor del fragmento, en mm					Zona media de inhibición del crecimiento en mm
		1	2	3	4	5	
Agente del ejemplo II	1,0	7	9	5	7	9	7,4
	0,1	6	0	5	5	0	3,2
	0,01	0	0	0	0	0	0,0
Carbendazime	1,0	6	5	9	5	7	6,4
	0,1	6	5	5	0	6	4,4
	0,01	0	0	0	0	0	0,0
Mankozeb	1,0	0	0	0	0	0	0,0
	0,1	0	0	0	0	0	0,0
	0,01	0	0	0	0	0	0,0
Testigo con agua	-	0	0	0	0	0	0,0

Los resultados obtenidos atestiguan que el agente de acuerdo con la presente invención, penetra a través de las raíces hasta los brotes de las judías, análogamente a como lo hace el conocido fungicida sistémico -carbendazime-. Así, se ha conformado la acción sistémica del agente de la invención

5

Una ventaja del agente de acuerdo con la presente invención, además de su alta efectividad, es su actividad sistémica, no confirmada hasta ahora en los fungicidas conocidos que se utilizan para la represión de los hongos de los géneros Alternaria y Phytophthora. Asimismo, una importante ventaja del agente de acuerdo con la presente invención es su baja toxicidad para los mamíferos y su muy buena solubilidad en agua, que simplifica su aplicación

10

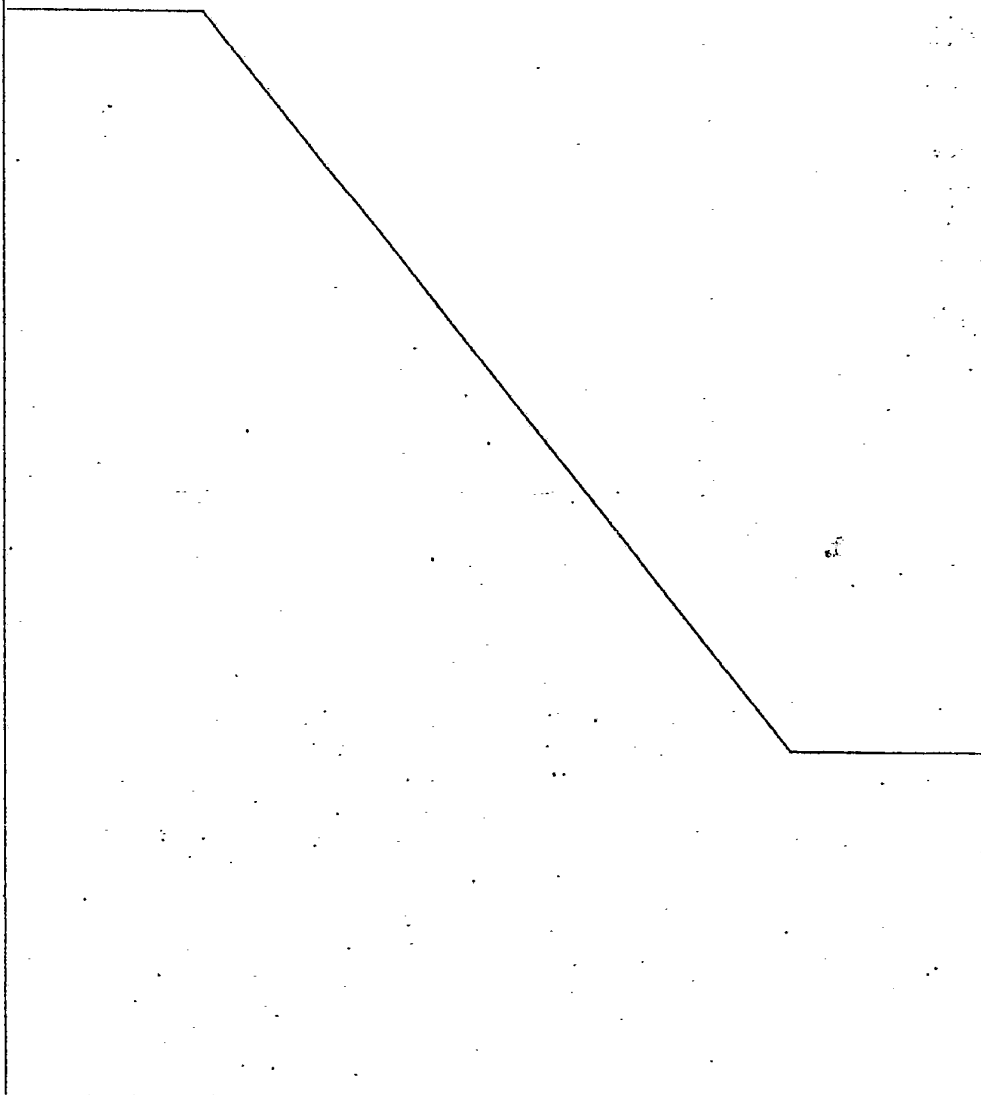
15

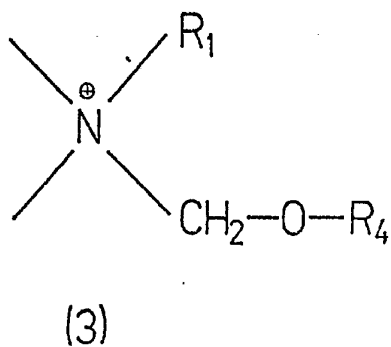
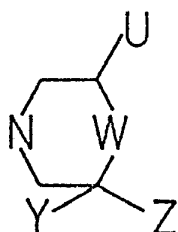
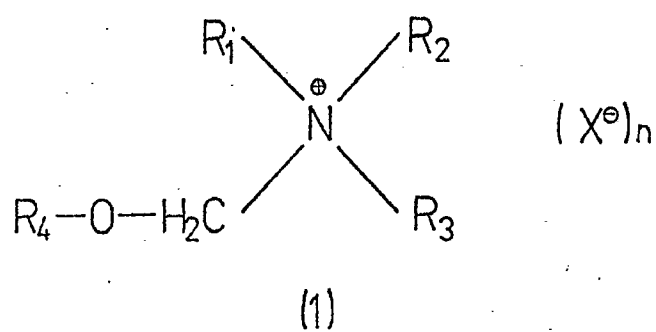
20

25

30

03048

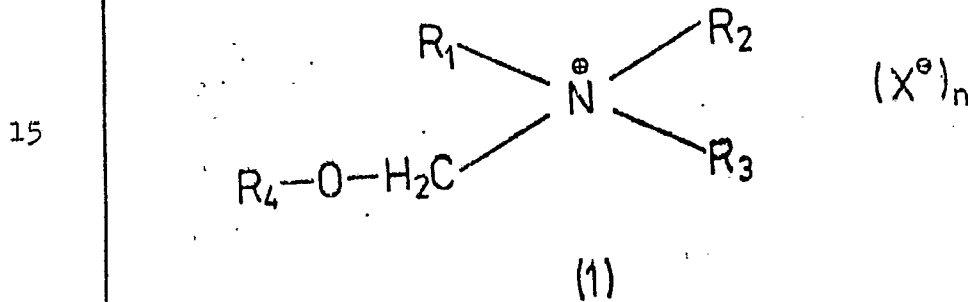




REIVINDICACIONES

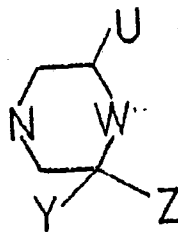
5 Los puntos de invención propia y nueva que se
 presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1a.- Un procedimiento para preparar un fungicida que contiene sales orgánicas de amonio cuaternario, cuyo procedimiento comprende las operaciones de añadir al agente activo, que contiene de 5 a 95% de un compuesto de la fórmula 1



20 en la que X es un ión haluro o metil-sulfato con "n" igual a 1 o 2, R¹ y R² son radicales alcohilo con 1-4 átomos de carbono, R³ es un radical alcohilo con 1-4 átomos de carbono o un radical ciclohexilo, R⁴ es un radical alcohilo con 1-18 átomos de carbono, o R² y R³, junto con el átomo

25 de nitrógeno, forman un anillo de fórmula 2



caracterizado porque en calidad de sustancia activa se utiliza cloruro de N-metil-N-octadeciloximetilamorfolina.

5 5a.- Un procedimiento según la reivindicación 1a, caracterizado porque en calidad de sustancia activa se utiliza cloruro de N-metil-N-dodeciloximetilpiperidina.

6a.- Un procedimiento según la reivindicación 1a, caracterizado porque en calidad de sustancia activa se utiliza cloruro de N-metil-N-octadeciloximetilpiperidina.

10 7a.- Un procedimiento para preparar un fungicida que contiene sales orgánicas de amonio cuaternario.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

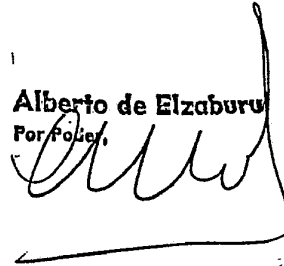
Esta Memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

15

Madrid, 16.ENE.1979

P.A.

Alberto de Elzaburu
For Folio



20

25

30

MRS