

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA  
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

471240

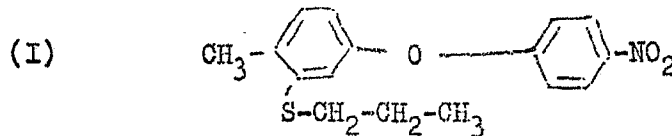
19 ES	21	NUMERO	471.240	10 AI
	22	FECHA DE PRESENTACION	28.6.78	

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES:		
51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
25184 A/77	29.6.77	ITALIA
47 FECHA DE PUBLICIDAD	54 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C / A01N	
54 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION ACARICIDA"		
71 SOLICITANTE (ES)		
1) NIPPON KAYAKU CO. LTD. 2) SIPCAM.- Societa Italiana Prodotti Chimici e per l' Agricoltura - Milano S.p.A.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
1) New Kaijo Bldg., 2-1; 1-chome, Marunouchi, Chiyo-da-ku, Tokyo JAPON; 2) Viale Gian Galeazzo 3 - 20136 MILANO - ITALIA		
72 INVENTOR (ES)		
Attilio Formigoni		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU		

1                   Son bien conocidas por los especialistas las actua-  
 les dificultades en el control de los ácaros fitófagos y la  
 sentida necesidad de realizar medios cada vez más eficaces  
 para efectuar tal control.

5                   En el ámbito de las investigaciones que se proponen  
 este fin, la presente invención se relaciona con un procedi-  
 miento de obtención de composiciones acaricidas de gran efica-  
 cia, caracterizado porque comprende una primera fase en la  
 que se hacen reaccionar entre sí 4-metil-3-propiltiofenol y  
 10                   cloruro de p-nitrobenzeno para obtener el compuesto 3-n-propil-  
 tio-4-metil-fenil-4'-nitrofeniléter, de fórmula:



15                   y una segunda fase en la que el citado compuesto (I) se mez-  
 cla con el compuesto hidróxido de triciclohexilestano, de fór-  
 mula:



20                   obteniéndose a su vez dicho compuesto (II) mediante reacción  
 entre cloruro de triciclohexilestano e hidróxido sódico.

                  El procedimiento objeto de la presente invención  
 prevé que la fase de mezclado entre los compuestos (I) y (II)  
 se efectúe preferiblemente en una proporción de principios ac-  
 25                   tivos comprendida entre relaciones en peso de 1:10 a 5:1 y  
 preferiblemente de 1:5 a 3:1.

                  La cantidad total de principios activos de las com-  
 posiciones acaricidas obtenidas con el procedimiento de la  
 invención, aplicada a los cultivos, puede variar ampliamente.

30                   En general, podrá oscilar entre 0,1 y 5 kg/ha, según

1 las diferentes dimensiones de los cultivos tratados, pero más comúnmente las dosis podrán variar entre 0,1 y 1,5 kg/Ha para cultivos herbáceos o de campo y entre 0,3 y 5 kg/ha para cultivos arbóreos, frutales o viñedos.

5 La composición obtenida con el procedimiento según la invención puede distribuirse sobre los cultivos después de la preparación de formulaciones adecuadas, más comúnmente en forma de polvo humedecible, pero también como concentrados emulsionables o como dispersiones en pasta (formulaciones en  
10 pasta líquida) o como polvos secos. En el caso de la presencia de principios activos sólidos, las dimensiones de las partículas de los compuestos deben ser lo más pequeñas posible, por ejemplo de un diámetro medio inferior a 15 micras o mejor aún inferior a 2 a 5 micras. Puede obtenerse este resultado  
15 usando diversos tipos de molinos, por ejemplo un molino de chorro de aire para formulaciones sólidas secas o un molino denominado de arena o un molino de bolas para dispersión fluida en pasta líquida de un sólido en un líquido.

A los diversos principios activos de las diversas  
20 formulaciones puede añadirse una cantidad adecuada de sustancias inertes, sólidas o líquidas, un suficiente porcentaje de sustancias humectantes y suspensoras para los polvos humedecibles o para las formulaciones en pasta líquida sobre base acuosa o una suficiente cantidad de uno o varios materiales tenso-  
25 activos o emulsionantes para las soluciones líquidas o para las formulaciones en pasta líquida en agua o para las formulaciones en pasta líquida que contienen disolventes orgánicos. En este último caso se trata de un principio activo sólido en un líquido que no puede mezclarse con agua, pero que puede  
30 emulsionarse con adecuados emulsionadores, manteniendo éstos

1 bien equilibrados en su aspecto hidrofílico-lipofílico, por ejemplo mediante acoplamiento de sustancias aniónicas -- no iónicas. Todas estas técnicas están de acuerdo con procedimientos bien conocidos por el técnico en la materia.

5 A las distintas formulaciones pueden añadirse también diferentes tipos de coadyuvantes, como aceites y polímeros o sustancias que pueden tener una favorable influencia sobre la suspensibilidad, distribución, absorción y retención de los principios activos.

10 Ejemplos de sólidos inertes pueden ser el bióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) natural, como la arena diatomácea o la sílice, o artificial, como el bióxido de silicio amorfo finamente subdividido; o diversos tipos de silicatos naturales o artificiales, como caolín, arcilla (atapulgita, bentonita, montmorillonita o pirofilita), talco o silicatos de calcio, magnesio y hierro; o diversos tipos de carbonatos y sulfonatos u óxidos, como piedras calcáreas molidas, dolomitas, yeso u óxido de magnesio; o sustancias polímeras sólidas artificiales molidas; o diversos tipos de fertilizantes (sulfatos, nitratos, cloruros, fosfatos de amonio, sodio o potasio, urea); o sólidos de origen vegetal, como cereales, hollejos, harina de mazorca de maíz, harina de madera y de cáscaras de nueces, sustancias celulósicas u otros materiales sólidos inertes, útiles como vehículo para el antiparasitario.

25 Ejemplos de vehículos líquidos pueden ser las fracciones de aceite mineral con un punto de ebullición entre medio y elevado, como aceites parafínicos, queroseno, gasoil o aceites de alquitrán, o aceites vegetales o animales; o hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, como benceno, toluol, xilol, parafina, tetrahidronaftaleno, alquilatos .

30

- 1 y naftalinas; o derivados orgánicos, como metanol, etanol, propanoles, butanoles, isobutanol, ciclohexanol, isoforona, clorobenceno, tetracloruro de carbono, tetracloroetileno, cloroformo, metilcloroformo, epiclorhidrina y otros; o disolventes polares, como dimetilformamida, sulfóxido dimetilico, N-metilpirrolidina y otros; y particularmente agua para formulaciones en pasta líquida a base de agua con principio activo sólido suspendido en la misma, o para emulsiones en agua o emulsiones "invertidas" de agua en aceite.
- 5
- 10 Como agentes humectantes y suspensores para los polvos humedecibles o para las formulaciones en pasta líquida sobre base acuosa o como emulsionadores o humectantes para la formulación en pasta líquida con disolventes orgánicos o para soluciones líquidas o dispersiones en aceite, pueden usarse, por ejemplo, las siguientes sustancias: ligninsulfonatos de sodio, potasio, calcio o magnesio, sulfonatos de naftalina; fenilsulfonatos; sulfatos de alcoholes grasos; sales de sodio, potasio, calcio o magnesio de ácidos grasos o de sulfatos de hexa-, hepta u octadecanol o de sulfatos glicoléteres de alcoholes grasos; naftalina y derivados de ella, como los ácidos naftalenosulfónicos condensados con formaldehído o fenol; poli-  
20 metacrilato de sodio o potasio, polietoxilatos de octil, iso-octil o nonilfenol, polietilexooctilfenoléter, alquifenolpoliglicoléter, tributilfenilo, poliglicoléter, alquilarilpoliéter-alcohol, alcohol graso de dióxido etilénico policondensado; aceite de ricino policondensado con dióxido etilénico (los policondensados son siempre de 5 a 15 moles de óxido de etileno por un mol de ácido, alcohol o hidrocarburo), ácidos grasos alcanolémidos - dióxidos etilénicos policondensados; alquil-  
25 éter polietilénico, laurilalcohol - acetato de poliglicoléter;
- 30

1 ácidos grasos metiltaurinos; ésteres sorbitanos; alcoholi-  
zatos de héteropolisacáridos y derivados, celulosa metilica,  
carboximetilcelulosa y derivados, y otros.

5 Como compuestos antiespuma pueden emplearse los de-  
rivados del silicio (por ejemplo, dimetil-polisiloxano) y, para  
las formulaciones que contienen agua, son útiles como agentes  
antigel diversos glicoles (etileno, propileno, dietileno, di-  
propileno y otros).

10 El uso de las formulaciones antes citadas puede rea-  
lizarse tratando los cultivos infestados de ácaros fitófagos  
de la familia de los Tetranychidae (por ejemplo, Panonychus  
ulmi, P. citri, Tetranychus urticae, T. cinnabarius, Eotetra-  
nychus carpini f. vitis) o Eryphidae o Tarsonemidae u otros,  
15 pulverizando o espolvoreando con un equipo adecuado los culti-  
vos infestados, ya sean frutales (manzano, peral, melocotone-  
ro, ciruelo, cerezo, albaricoquero, agrios, vid, té, fresa y  
otros frutales de baya) u hortalizas, o bien cultivos ornamen-  
tales (especialmente flores) y otros cultivos.

20 La aplicación de las composiciones acaricidas, obte-  
nidas con el procedimiento según la invención, sobre los cul-  
tivos, puede efectuarse por espolvoreado de las formulaciones  
en polvo seco o mediante rociado de mezclas acuosas de polvos  
humectables, concentrados emulsionables, formulaciones en pas-  
ta líquida, etc. En cualquier caso, es posible también la apli-  
25 cación mediante nebulización con equipos adecuados (por ejem-  
plo, nebulizadores o aplicadores de mezclas de volumen ultra-  
bajo). El sistema de aplicación está relacionado con los re-  
sultados que se deseen; en cualquier caso, es necesario obte-  
ner una cobertura homogénea y continua de los cultivos trata-  
30 dos con las pequeñísimas partículas de los principios activos.

1 Los siguientes ejemplos pueden ser útiles al técnico en la materia para un mejor conocimiento de la presente invención, pero sin limitar en modo alguno el ámbito de la misma ni sus campos de aplicación.

5 Ejemplo de síntesis nº 1

Se disuelven en caliente 3,6 g de hidróxido potásico en 22 g de 3-n-propiltio-4-metil-fenol.

Se mezcla esta solución con 5,8 g de p-cloro-4-nitro-  
10 fenol, remezclando durante 4 horas a 130-140°C. Seguidamente se enfría y se diluye con 50 ml de agua. Se extracta con benceno y se lava la solución bencénica con una solución de hidrato sódico al 5%. Tras la destilación del benceno se obtienen 10 g de 3-n-propiltio-4-metil-4'-nitrofeniléter recristalizable en etanol, con p.f. de 64-65°C.

15 Ejemplo de síntesis nº 2

Se disuelven 100 g de triciclohexilestaño en 300 ml de xileno y se calienta a 60°C, se añaden seguidamente, de modo lento, 162 g de solución acuosa de hidrógeno sódico al 50% y se mantiene a dicha temperatura durante 3 horas. Se añaden  
20 luego 200 ml de agua para disolver el cloruro sódico que se forma y se concentra en seco la solución orgánica filtrada.

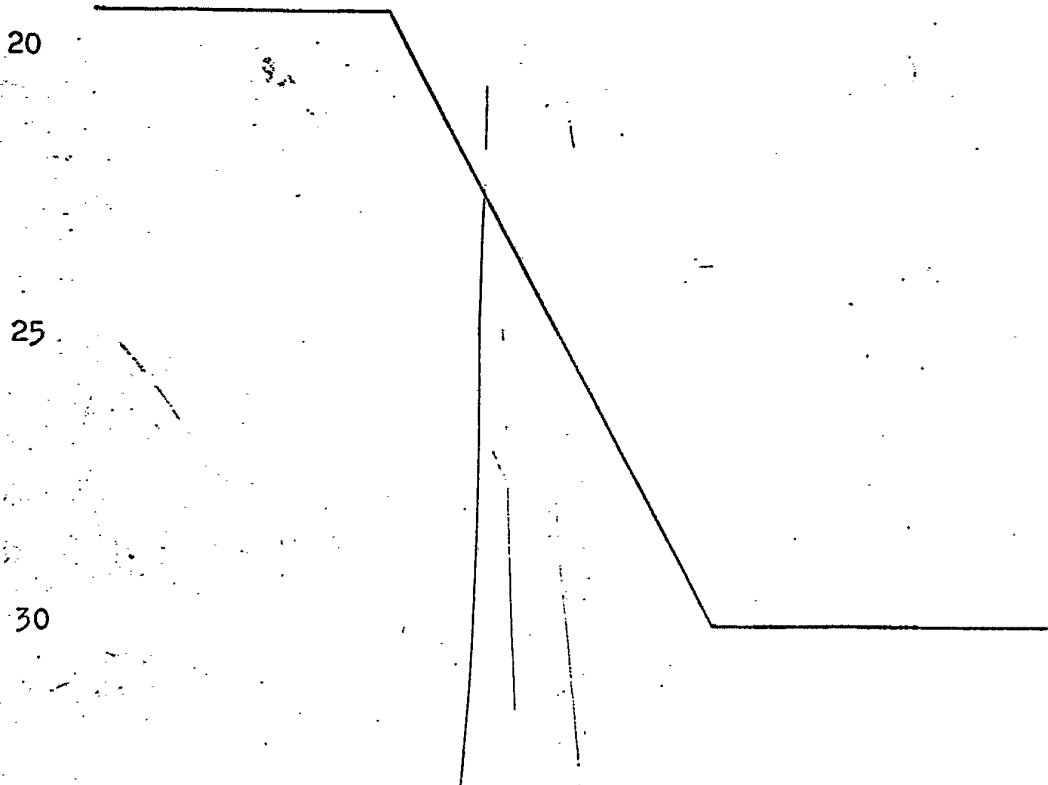
Se obtiene un compuesto sólido que, recristalizado en tolueno, da 90 g de hidróxido de triciclohexilestaño, con p.f. de 220-222°C.

25 Ejemplo de formulación nº 1

Se prepara una composición en polvo humedecible con principios activos sólidos según la siguiente formulación:

1	éter 3-n-propiltio-4-metil-fenil-4'-nitrofenílico técnico, con pureza del 95% (= 25% de principio activo puro)	26,4 kg
5	hidróxido de triciclohexilestaño técnico, con pureza del 95% (= 12,5% de principio activo puro)	13,2 kg
	caolín	41,4 kg
	silice coloidal	10,0 kg
	dibutilnaftalenosulfonato sódico	2,0 kg
10	sal sódica del ácido naftalenosulfónico condensado con formaldehído	2,0 kg
	ligninsulfonato sódico	5,0 kg
	Total	<u>100,0 kg</u>

Después de haber mezclado los principios activos, dotados de partículas de dimensiones relativamente pequeñas, con las sustancias inertes y coadyuvantes, se tritura con molino de chorro de aire hasta obtener partículas dotadas de unas dimensiones medias de 5 a 10 micras y se mezcla ulteriormente después de la trituración.



1 Ejemplo de formulación nº 2

Se prepara una composición según la invención en pasta líquida con principios activos sólidos, según la siguiente formulación:

5	éter 3-n-propiltio-4-metil-fenil-4'-nitrofenílico técnico, con pureza del 95% (12,5% de principio activo puro)	13,2 kg
	hidróxido de triciclohexilestaño técnico, con pureza del 95% (12,5% de principio activo puro)	13,2 kg
10	Sopral 3 D 33	3,0 kg
	dimetil-polisiloxano	0,2 kg
	glicol etilénico	10,0 kg
	heteropolisacárido sódico	0,3 kg
	benzoato sódico	0,1 kg
15	agua desionizada	60,0 kg
		<hr/>
		Total 100,0 kg

Primeramente deben disolverse en agua las sustancias humectantes y suspensoras, luego se suspenden en la mezcla acuosa los principios activos en polvo y finalmente se disuelve con fuerte agitación el agente densificador. A continuación se pasa toda la mezcla por un molino de arena (molino de bolas) hasta conseguir unas partículas de 2 a 5 micras de diámetro.

Ejemplo de aplicación nº 1

25 En manzanos de la variedad Stark Delicious, infestados de arañuelo rojo (*Panonychus ulmi*, Koch), se pulverizan soluciones acuosas de diversas composiciones según los ejemplos anteriormente descritos, frente a formulaciones bien conocidas de los principios activos únicos contenidos  
30 en la composición acaricida de la invención, humedeciendo

1 toda la vegetación hasta el límite del escurrimiento, rocian-  
do la vegetación con una cantidad de mezcla de 1500 a 4500 li-  
tros por hectárea, según el número de plantas por hectárea y  
la magnitud de las mismas.

5 Diez días después de cada aplicación de acaricidas  
se analizan los resultados según la siguiente fórmula de Han-  
derson y Tilton:

$$\% \text{ actividad} = \left( 1 - \frac{T_a \times C_b}{T_b \times C_a} \right) \times 100$$

en la que:

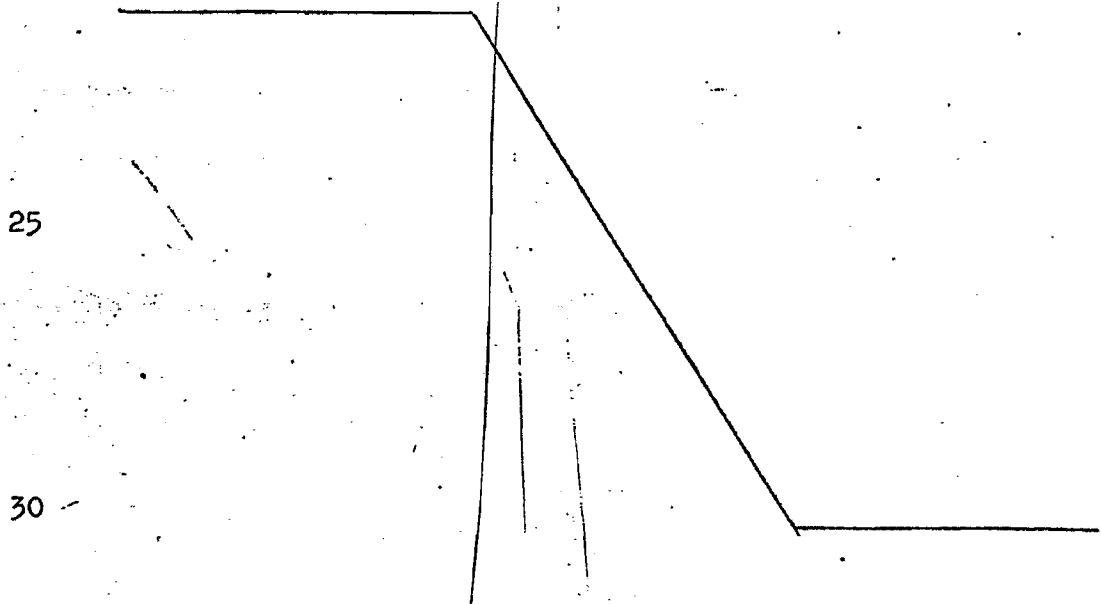
10  $T_b$  = infestación como número medio de ácaros móvi-  
les por hoja, antes del tratamiento en la parcela tratada.

$T_a$  = infestación como número medio de ácaros móvi-  
les por hoja, después del tratamiento en la parcela tratada.

15  $C_b$  = infestación como número medio de ácaros móvi-  
les por hoja, antes del tratamiento en la parcela de control  
no tratada.

$C_a$  = infestación como número medio de ácaros móvi-  
les por hoja, después del tratamiento en la parcela de con-  
trol no tratada.

20 Los resultados observados son los siguientes:



	<u>Prueba nº 1</u>	<u>Dosis</u>	<u>% actividad</u>
		g de principio activo en 100 litros de mezcla pulverizada	
5			
	a) 3-n-propiltio-4-metil-fenil-4'-nitrofenil-éter, 50% formulación pasta líquida	12,5	19,3
10	b) hidróxido de triciclohexilestaño, 50% formulación pasta líquida	12,5	47,5
15	c) 3-n-propiltio-4-metil-fenil-4'-nitrofenil-éter, 12,5% +	12,5+	
	hidróxido de triciclohexilestaño, 12,5% formulación en pasta líquida (formulación E, ejemplo nº 3)	12,5	
20			

Ejemplo de aplicación nº 2

En invernaderos con cultivo real de tomates, variedad Marmande, infestado de ácaros (*Tetranychus urticae*, Koch), se pulverizan diluciones acuosas de diversas composiciones según la presente invención, frente a la aplicación de los principios activos solamente.

El humedecimiento del cultivo se efectúa hasta el límite del escurrimiento de la mezcla por las hojas, distribuyendo entre 500 y 1500 litros de mezcla por hectárea de cultivo, según su desarrollo vegetal.

La actividad se calcula ocho días después del rociado, según la fórmula de Handerson y Tilton descrita en el ejemplo de aplicación nº 1.

Los resultados observados en las diversas pruebas son los siguientes:

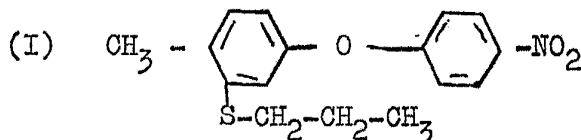
1 <u>Prueba nº 1</u>	<u>Dosis</u>	<u>% actividad</u>
5	g de principio activo en 100 litros de mezcla pulverizada	
10	a) 3-n-propiltio-4-metil-fenil-4'-nitrofenil-éter, 50% formulación en polvo humectable	25,0 33,6
	b) hidróxido de triciclohexil-estaño, 50% formulación en polvo humectable	12,5 40,7
15	c) 3-n-propiltio-4-metil-fenil-4'-nitrofenil-éter, 25% +	12,5+
20	+ hidróxido de triciclohexilestaño, 12,5% formulación en polvo humectable (formulación A, ejemplo nº 1)	12,5

25 Por los resultados de los experimentos anteriormente descritos resulta evidente que la actividad de las composiciones acaricidas obtenidas con el procedimiento según la presente invención es claramente superior a la suma de las actividades de cada componente, produciéndose un efecto sinérgico en las composiciones acaricidas según dicho procedimiento. La importancia del mismo viene por ello ampliamente confirmada.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

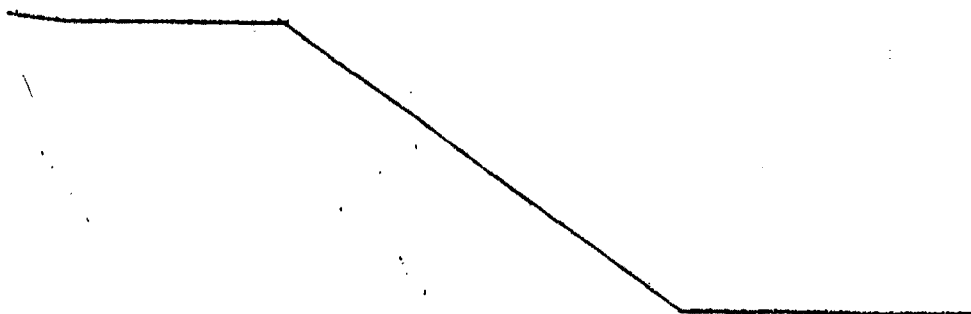
1. Procedimiento para la preparación de una composición acaricida, caracterizado porque comprende una primera fase en la que se hacen reaccionar entre sí 4-metil-3-propiltiofenol con cloruro de p-nitrobenceno para obtener el compuesto 3-n-propil-tio-4-metil-fenil-4'-nitrofenil-éster, de fórmula:



y una segunda fase en la que se combina adecuadamente el producto de la primera fase con hidróxido de triciclohexilestano.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde la preparación de los compuestos que se combinan en la etapa (b) esta en las relaciones en peso, entre 1:10 y 5:1.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que las citadas relaciones en peso varían entre 1:5 y 3:1.



1

4. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION ACARIOIDA"

5

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de catorce páginas mecanografiadas.

Madrid, 28 de junio de 1.978  
BERNARDO UNGRIA

P.T.



10

15

20

25