



266407

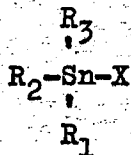
P A T E N T E D E I N V E N C I O N

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormals Meister Lucius & Brünig, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt (M) - Hoechst (República Federal Alemana), por:
"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PRODUCTOS FUNGICIDAS".

Memoria descriptiva

Es ya sabido que los compuestos orgánicos de estaño de la fórmula general



donde R_1 , R_2 y R_3 representan grupos orgánicos ligados mediante carbono al estaño, y X representa un grupo inorgánico u orgánico, que no está ligado mediante carbono al estaño, son adecuados para combatir microorganismos, como por ejemplo hongos, bacterias y protozoos (véase Patente Alemana Occidental



950.970). Además, es sabido que ciertos derivados, que corresponden a la fórmula anterior, son adecuados para la lucha contra hongos fitopatógenos respetando las plantas útiles (Patente Británica 797 073).

15 Entre tales compuestos ha resultado particularmente ventajoso el acetato de trifenil-estaño. Sin embargo, la sensibilidad observada a menudo, y en parte específica, de ciertas especies de plantas a compuestos estánnicos orgánicos, por lo demás fitotóxicos sólo en grado infimo, hace necesario investigar todos los
20 preparados en lo que concierne su tolerabilidad para un gran número de especies de plantas. Una eventual sensibilidad conduce entonces a una limitación de la recomendación de su empleo en la práctica.

 Ahora bien, se ha comprobado que se puede ampliar considerablemente el campo de aplicación de los compuestos estánnicos orgánicos fungicidas anteriormente mencionados, y especialmente del acetato de trifenil-estaño, combinando las materias activas con ácido ditiocarbámico, preferiblemente en la forma de sus sales, por ejemplo con la sal de zinc, de manganeso, de estaño, de sodio
25 o de hierro.
30

 Se consigue así un notable efecto fungicida muy superior al de la suma de los componentes y una disminución de la fitotoxicidad. En muchos casos, se consigue también, con el empleo, un aumento de rendimiento. Esto puede comprobarse por los ensayos
35 indicados a continuación y realizados en estufas y al aire libre, realizados en parte también como ensayos de rociado en lluvia y como ensayos prolongados. La relación de mezcla era, por ejemplo, de 1 parte de acetato de trifenil-estaño cada 8 - 14 partes de etilen-bis-ditiocarbamato de Mn y respectivamente de Zn. Natural



40 mente, todos los datos de las investigaciones comparativas de las combinaciones se refieren a la misma cantidad de materia activa, por hectarea, del compuesto órgano-estánnico.

Estos efectos permiten extender el campo de aplicación de los compuestos organo-estánnicos también a plantas cultiva
45 das que, hasta aquí, no podían ser tratadas sin daño, como por ejemplo vides, plantas ornamentales, árboles frutales, etc.

Ejemplo 1

Unas vides cultivadas en tiestos, de la clase Müller-Thurgau atacables por la Peronospora, fueron tratadas cuatro
50 veces y en sucesión de concentración menguante con un preparado de combinación que contenía 5 partes de acetato de trifeníl-estaño, 60 partes de etilen-bis-ditiocarbamato de manganeso, y respectivamente de etilen-bis-ditiocarbamato de zinc, y 35 partes de material inerte constituido por caolín, pez de celu
55 losa y agente de humedecimiento. Las cantidades de materia activa empleadas por litro de caldo de rociado pueden verse en el Cuadro 1.

Después de secar el caldo rociado, se infectaron las plantas con una suspensión de esporangios de Peronospora. Después de una incubación de 7 días, se hizo germinar la suspen
60 sión en cámara húmeda y se juzgó la intensidad del ataque de la Peronospora en % en comparación con plantas de control no tratadas, pero infectadas.

Los resultados pueden verse por el Cuadro 1 y muestran que las combinaciones de acetato de trifeníl-estaño con los derivados de ácido carbámico son muy superiores a los corres
65 pondientes componentes individuales, en igualdad de cantidad de materia activa, y surten un efecto múltiplo.

Mientras que la cantidad de materia activa, porejemplo



70 4,8 mg de etilen-bis-ditiocarbamato de Zn y respectivamente de
Mn, empleada por sí sola, revela una intensidad de ataque del
100%, es decir que la planta tratada resulta tan atacada como el
control sin tratar, la misma cantidad de materia activa, combi
nada con 0,4 mg de acetato de trifenil-estaño revela una ausen
75 cia de ataque aun completa, y el acetato de trifenil-estaño, em
pleado por sí solo, en una cantidad de 0,4 mg de materia activa
por litro, revela ya una intensidad de ataque del 27%. La combi
nación revela este ataque sólo en una concentración de empleo
inferior en casi 20 veces, es decir con 0,025 mg de acetato de
80 trifenil-estaño combinado con 0,3 mg de etilen-bis-ditiocarbama
to de Zn y respectivamente de Mn.

Ejemplo 2

Unas plantas de vid de la clase Müller-Thurgau, cultivadas
en tiestos, fueron tratadas, como en el Ejemplo 1, con distintas
85 dosificaciones de una combinación de 5,0 partes de acetato de
trifenil-estaño, 60 partes de etilen-bis-ditiocarbamato de Mn
y respectivamente de Zn y 35 partes de material inerte (caolín,
pez de celulosa y auzfre de humedecimiento), en distintas con
centraciones y repitiéndose cuatro veces el tratamiento. Las
90 concentraciones que se emplearon pueden verse en el Cuadro 2.

Contrariamente al ensayo del Ejemplo 1, las plantas fueron
infectadas sólo 3 semanas después del tratamiento con una sus
pensión de esporangios de Peronospora, haciéndose brotar la en
fermedad después de una incubación de 7 días en condiciones
95 óptimas de infección. Se comprobó la intensidad del ataque con
las distintas concentraciones de empleo y se expresó el ataque
en % referido a plantas de control no tratadas, pero infectadas.
El resultado del ensayo puede verse por el cuadro 2.

Se ve que, incluso en condiciones de ensayo agravadas, la



100 combinación de acetato de trifenil-estaño con etilen-bis-ditio-
carbamato ejerce una acción muy superior a la de cualquiera de
los componentes individuales.

Ejemplo 3

105 Plantas de vid, cultivadas en tiestos, de la clase Müller-
Thurgau, fueron tratadas, como en los Ejemplos 1 y 2, con dis-
tintas concentraciones de una combinación constituida por 5
partes de acetato de trifenil-estaño, 60 partes de etilen-bis-
ditiocarbamato de Zn y respectivamente de Mn y 35 partes de
material inerte (véase Ejemplo 2).

110 Sin embargo, en este caso, después de secar la suspensión
rociada, las plantas de vid fueron rociadas artificialmente con
agua durante 30 minutos, de modo que una gran parte de la mate-
ria activa tuvo que ser eliminada por el agua. A continuación,
se infectaron las plantas con una suspensión de esporangios de
115 Peronospora; después de una incubación de 7 días, se hizo bro-
tar la enfermedad.

El resultado del cálculo de ataque está indicado en el
Cuadro 3. Las cifras indican: intensidad del ataque por la Pero-
nospora en %, referido a plantas de control no tratadas, pero
120 infectadas.

Como resulta de los Cuadros, la combinación de acetato de
trifenil-estaño con etilen-bis-ditiocarbamato de Mn y respecti-
vamente de Zn posee una eficacia casi 10 veces superior a la
de cualquiera de los distintos componentes.

125 Ejemplo 4

Remolachas de azúcar, en situación de ataque no grave,
fueron tratadas a intervalos de unos 14 días con una combina-
ción de materia activa constituida por acetato de trifenil-
estaño con etilen-bis-ditiocarbamato de Mn y respectivamente
130 de Zn. Cada hectárea fué rociada con 80 g de acetato de trife



nil-estaño combinados con 1120 g de etilen-bis-ditiocarbamato de Mn y respectivamente de Zn. Con fines de comparación, se rociaron independientemente los distintos componentes en cantidades de empleo corrientes en el comercio y en las cantidades presentes en la combinación.

135

En el caso de las plantas no tratadas, el ataque por *Cercospora* era tan pequeño que no podía ejercer influencia esencial alguna sobre el rendimiento, como también puede verse por el resultado de recolección del Cuadro 4. El cuadro muestra que la combinación de materia activa de acetato de trifenil-estaño y de etilen-bis-ditiocarbamato de Mn, y respectivamente de Zn, ejerce un excelente efecto estimulante, que se manifiesta en los considerables aumentos de recolección, que son también considerablemente superiores a los rendimientos de las parcelas donde los distintos componentes han sido empleados en las cantidades normales y corrientes en el comercio. Las importantes diferencias de rendimiento pueden verse por el Cuadro 4.

140

145

Ejemplo 5

Unas plantas de apio fueron tratadas 6 veces, a distancia de unos 14 días, con una combinación de materia activa de óxido bis-trifenil-estánnico con etilen-bis-ditiocarbamato de Mn y respectivamente de Zn. Por cada hectárea se emplearon 140 g de óxido bis-trifenilestánnico y respectivamente 1120 g de etilen-bis-ditiocarbamato de Mn y respectivamente de Zn. A título de comparación, se rociaron los componentes individuales de la materia activa de la combinación.

150

155

- a) en la cantidad de empleo corriente en el comercio.
- b) en la pequeña cantidad presente en la combinación.

El ataque por la enfermedad de las manchas de las hojas fué mínimo, ya que el ensayo fué realizado a sabiendas en si

160



407

tuación de ataque no grave. Por consiguiente, el rendimiento no sufrió sino una influencia insignificante a consecuencia del ataque de la enfermedad, como puede verse por el resultado de la recolección en el Cuadro 5.

165

Sólo las parcelas tratadas con la combinación de materia activa de óxido bis-trifenilestánnico y etilen-bis-ditiocarbamato de Mn, y respectivamente de Zn, llaman particularmente la atención, en el resultado de la recolección, por un aumento de rendimiento especialmente elevado, que es aun mayor que con la cantidad de empleo de los distintos componentes corrientes en el comercio, como puede verse por el Cuadro 5.

170

Ejemplo 6

Patatas de la clase "Bona" fueron tratadas 4 veces, a intervalos de 14 días, con una combinación de materia activa de acetato de trifenil-estaño con etilen-bis-ditiocarbamato de Mn y respectivamente etilen-bis-ditiocarbamato de Zn, empleándose para ello, por hectárea, 40 g de acetato de trifenil-estaño y 1120 g de etilen-bis-ditiocarbamato de Zn y respectivamente de Mn. A título de comparación, se rociaron también los componentes individuales - cada uno por sí -

175

180

- a) en la cantidad de empleo corriente en el comercio,
- b) en las cantidades de empleo previstas en la combinación.

El resultado de recolección del Cuadro 6 vuelve a mostrar claramente el importante efecto estimulante de la combinación de acetato de trifenil-estaño con etilen-bis-ditiocarbamato de Mn y respectivamente de Zn. El rendimiento en tubérculos de las parcelas rociadas con la combinación es considerablemente superior al de los componentes individuales, e incluso superior al rendimiento de recolección de las parcelas rociadas con las cantidades de empleo corrientes en el comer

185

190



266407
cio, como puede verse por el Cuadro 6.

Ejemplo 7

195 Como es sabido, las vides jóvenes son fuertemente perjudi-
cadas por compuestos órgano-estánicos, por ejemplo por acetato
de trifenil-estano, incluso en cantidades de empleo muy peque-
ñas de 100 g de materia activa por hectárea y menos, quemándose
las hojas y los brotes al contacto de la materia activa.

200 Con la combinación de acetato de trifenil-estano con etil-
len-bis-ditiocarbamato de Mn, no se produce daño alguno en las
vides jóvenes incluso cuando, referida al acetato de trifenil-
estano, se produce una dosificación varias veces superior, como
muestra el Cuadro 7.

205 La vid fué tratada en el ensayo con concentraciones crecien-
tes de 100 - 300 g de materia activa de acetato de trifenil-
estano, para lo cual se empleó una mezcla constituida por 62,4
partes de etilen-bis-ditiocarbamato de Mn, 4,4 partes de aceta-
to de trifenil-estano y 20 partes de pez de celulosa, 13 partes
de creta silícica y 0,2 partes de agente de humedecimiento como
210 materias portadoras inertes. Se roció esta combinación sin que
se manifestaran en las plantas daños debidos a la dosis eleva-
da.

215 La misma cantidad de materia activa de acetato de trifenil-
estano, rociada por sí sola, originó por el contrario graves
daños incluso en la cantidad más baja de empleo de 100 g de mate-
ria activa por hectárea.

También el etilen-bis-ditiocarbamato de Mn causó graves
daños en las vides en las dos dosificaciones más elevadas. Por
el Cuadro pueden verse detalles del resultado del ensayo. El
grado del daño causado fué juzgado 10 días después del

266407



220 rociado y determinado por el esquema de dosificación corriente en valores comprendidos entre 0 y 5, indicando 0 la ausencia de daños y 5 unos daños totales.



Tabla 1

ENSAYO GENERAL

225 Infección por la Peronospora después de secar la capa rociada.

Preparado	Intensidad del ataque por la Peronospora en % con mg de materia activa por litro de caldo de rociado.												
A mg	25	12,5	6,00	3,0	1,5	0,8	0,4	0,2	0,1	0,05	0,025	0,012	0,006
B mg	300	150	5	38	19	9,5	4,8	2,4	1,2	0,6	0,3	0,15	0,075
230 C mg	300	150	75	38	19	9,5	4,8	2,4	1,2	0,6	0,3	0,15	0,075
A + B % de ataque	0	0	0	0	0	0	0	1,2	2,6	12	26	46	73
A + C % de ataque	0	0	0	0	0	0	0	0,6	1,5	7,8	12,6	38	57
235 A % de ataque	0	0,2	0,8	2,5	9,0	14	27	38	46	85	100	100	100
B % de ataque	0	0	1,0	9,5	30	76	100	100	100	100	100	100	100
C % de ataque	0	0,1	19	22	64	100	100	100	100	100	100	100	100
240 Control % de ataque	100	100	100										

A= Acetato de trifenil-estano
 B= Etilen-bis-ditiocarbamato de Mn
 C= Etilen-bis-ditiocarbamato de Zn



Tabla 2

ENSAYO PROLONGADO

245 Infección por la Peronospora a las 3 semanas del tratamiento

Preparado	Intensidad del ataque por la Peronospora en % de plantas no tratadas con mg de cantidad de materia activa por litro de caldo de cultivo									
A mg	25,0	12,5	6,0	3,0	1,5	0,75	0,38	0,19	0,1	0,05
250 B mg	300	150	75	38	19	9,5	4,8	2,4	1,2	0,6
C mg	300	150	75	38	19	9,5	4,8	2,4	1,2	0,6
A +B % de ataque	0	0	0	3,9	5,7	43	78	95	100	100
255 A +C % de ataque	0	0	0	1,8	5,5	31	40	85	98	100
A % de ataque	1,6	7,7	12,0	54	98	100	100	100	100	100
B % de ataque	16	67	94	100	100	100	100	100	100	100
C % de ataque	2,2	17	37	55	90	100	100	100	100	100
260 Control % de ataque	100	100								

A = Acetato de trifenil-estaño
 B = Etilen-bis-ditiocarbamato de Mn
 C = Etilen-bis-ditiocarbamato de Zn



265 Tabla 3

ENSAYO DE ROCIADO EN LLUVIA

Infección por la Peronospora después del regado en lluvia de las plantas rociadas.

270

Preparado	Intensidad del ataque por la Peronospora en % con mg de materia activa por litro de caldo de rociado:									
A mg	25	12,5	6,0	3,0	1,5	0,75	0,38	0,19	0,1	0,05
B mg	300	150	75	38	19	9,5	4,8	2,4	1,2	0,6
C mg	300	150	75	38	19	9,5	4,8	2,4	1,2	0,6
A +B % de ataque	0	0	0	1,4	23	36	54	90	100	100
A +C % de ataque	0	0	0	0,8	11	28	46	76	95	100
A % de ataque	2,7	14	38	64	98	100	100	100	100	100
B % de ataque	9,5	49	89	100	100	100	100	100	100	100
C % de ataque	3,6	18	54	68	95	100	100	100	100	100
Control % de ataque	100	100	100							

275

280

285

A = Acetato de trifenil-estaño
 B = Etilen-bis-ditiocarbamato de Mn
 C = Etilen-bis-ditiocarbamato de Zn



Tabla 4

	Materia activa	Cantidad de materia activa por ha./g	Rendimiento de remolacha, quintales métricos/ha.	Aumento de rendimiento de remolacha, quintales métricos/ha.	Rendimiento en hojas, quintales métricos/ha.	Aumento de rendimiento de hojas, quintales métricos/ha.	Ataque por la Cercospora en valores 0 - 5 *)
290	B	2400	508	+ 25	438	+ 17	0,5
295	B	1120	502	+ 19	425	+ 4	0,8
	C	2400	490	+ 7	427	+ 6	0,8
	C	1120	485	+ 2	421	± 0	1,0
300	A	360	680	+ 197	596	+ 175	0,1
	A	80	488	+ 5	492	+ 1	0,5
	A + B	1120) 80)	695	+ 212	614	+ 183	0,1
	A + C	1120) 80)	674	+ 191	608	177	0,1
	Sin tratar	0	483	± 0	421	± 0	1,2

305 *) 0 = ausencia de ataque
5 = ataque total = plantas muertas hasta el cogollo

A = Acetato de trifenil-estaño
B = Etilen-bis-ditiocarbamato de Mn
C = Etilen-bis-ditiocarbamato de Zn



3107

310 Tabla 5

Materia activa	Cantidad de materia activa g/ha.	Rendimiento en tubérculos, quintales métricos/ha.	Aumento de rendimiento en tubérculos, quintales métricos/ha.	Rendimiento en hojas, quintales métricos/ha.	Aumento de rendimiento en hojas, quintales métricos/ha.	Ataque por Septoria en valores 0 - 5)
315 B	2400	236	+ 24	227	+ 19	0,8
B	1120	230	+ 18	220	+ 12	0,6
C	2400	228	+ 16	217	+ 9	0,5
320 C	1120	226	+ 14	212	+ 4	0,4
D	360	345	+ 133	305	+ 97	0
D	140	230	+ 18	210	+ 2	0,6
B + D	1120) 140)	375	+ 163	356	+ 148	0,2
C + D	1120) 140)	350	+ 138	306	+ 96	0,3
325 Sin tratar	--	212	± 0	208	± 0	1,1

Esquema de productividad:

- *) 0 = ausencia de ataque
- 5 = ataque total

330 B =Etilen-bis-ditiocarbamato de Mn
 C =Etilen-bis-ditiocarbamato de Zn
 D =Oxido bis-trifenil-estánnico



407

Tabla 6

	Materia activa	Cantidad de materia activa g/ha.	Rendimiento en tubérculos, quintales métricos/ha.	Aumento de rendimiento, quintales métricos/ha.
335	B	1440	258	+ 30
340	B	1120	230	+ 2
	C	1440	240	+ 12
	C	1120	231	+ 3
	A	360	270	+ 42
	A	40	228	± 0
345	A + B)	1120 40	275	+ 47
	A + C)	1120 40	269	+ 41
	Sin tratar	--	228	± 0

350
 A = Acetato de trifenil-estaño
 B = Etilen-bis-ditiocarbamato de Mn
 C = Etilen-bis-ditiocarbamato de Zn



260407

Tabla 7

355

Grado de daño sufrido por plantas de vid con una cantidad empleada de materia activa en g/ha., juzgado por la apariencia 14 días después del tratamiento:

360

Preparado	100 g	150 g	200 g	250 g	300 g
A	1 - 2	2 - 3	3	3 - 4	4
A + B	0	0	0	0	0
	1400 g	2100 g	2800 g	4200 g	5600 g
B	0	0 - 1	2	2 - 3	4
	1400 g	2100 g	2800 g	4200 g	5600 g
A + B	0	0	0	0	0

Esquema de productividad:

365

- 0 = Ausencia de daño
- 5 = Daño total (muertas)
- A = Acetato de trifenil-estaño
- B = Etilen-bis-ditiocarbamato de Mn

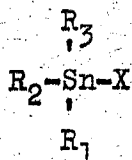
268497



370 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Alemania el 9 de Abril de 1.960, bajo el número F 30 966 IVa/45 1, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 42 del Convenio de la Unión.

REIVINDICACIONES
=====

375 1). Procedimiento para la obtención de productos fungicidas, caracterizado por su contenido de una combinación de compuestos estánicos orgánicos fungicidas según la fórmula general



380

donde R₁, R₂ y R₃ representan grupos orgánicos, ligados mediante carbono al estaño, y X representa un grupo inorgánico u orgánico, no ligado mediante carbono al estaño, y ácido ditiocarbámico y respectivamente sus derivados y/o sales.

385 2). Procedimiento para la obtención de productos fungicidas, según la reivindicación 1), caracterizado por ser acetato de trifetil-estaño el compuesto estánico orgánico.

390 3). Procedimiento para la obtención de productos fungicidas, según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de que el ácido ditiocarbámico está presente en forma de sal de manganeso o sal de cinc.

395 4). Procedimiento para la obtención de productos fungicidas, según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de que, por cada parte de compuesto estánico orgánico, están presentes 1 - 30 partes de ácido ditiocarbámico y respectivamente de sus derivados y/o sales.

5). PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PRODUCTOS FUNGICIDAS.

Esta Memoria consta de diecisiete hojas foliadas y mecanografiadas.

Madrid, 7 de Abril de 1961