

PATENTE DE INVENCION

Ref: Le A 8411-Span.



30 5766

30 5766

*Memoria Descriptiva*  
*sobre*

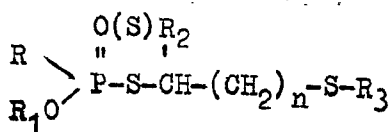
"Procedimiento para la preparación de medios fungicidas".

=====

*Solicitante:* FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

=====

La invención se refiere a medios fungitóxicos que se componen de ésteres del ácido tiol- y tiono- tiolfosfórico(-fosfónico) de estructura general



o que contienen compuestos de esta constitución como material activo.

5. En la fórmula mencionada es R un resto de alquilo, de cadena lineal o ramificada, unido directamente o a través de un átomo de oxígeno al fósforo, preferentemente con 1 hasta 6 átomos de carbono, además puede ser un resto de cicloalquilo, aralquilo o arilo, R<sub>1</sub> significa un grupo alquilico, preferentemente bajo, mientras que R<sub>2</sub> representa un átomo de hidrógeno o un grupo de carbalcoxi bajo, R<sub>3</sub> un resto alquilico, preferentemente bajo, y el índice n tiene el valor cero ó 1.
- 10.

15. Ya se conoce el combatir el indeseado crecimiento de fungos mediante el empleo de sustancias fungitóxicas. Los materiales activos correspondientes se pueden aplicar, en o sobre materia viva o muerta.

20. Para combatir las enfermedades del arroz producidas por fungos fitopatógenos especialmente las originadas por la Piricularia oryzae, se empleaban hasta ahora o bien los compuestos orgánicos de mercurio, por ejemplo el acetato de mercurio fenílico o el antibiótico Elasticina S ó bien una mezcla de ambos preparados.

25. Los fungicidas mencionados en primer lugar tienen sin embargo la gran desventaja de una elevada toxicidad para los animales de sangre caliente, que al aplicarse descuidadamente o indebidamente, bajo circun-



30 5766

- tancias, pueden aportar considerables peligros para el hombre y el animal doméstico. Hay que añadir además que determinados compuestos orgánicos de mercurio, por ejemplo el antes mencionado acetato de mercurio fenílico, actúan como fitotóxicos sobre determinadas clases de arroz. Además, tanto los derivados orgánicos del mercurio como también el antibiótico Blastocidina S se caracterizan por un buen efecto curativo, pero por otra parte ambos poseen sin embargo una eficacia protectora más reducida.
- 5.
- 10.
- Entre los fungicidas que se encuentran en el mercado, por ejemplo la N-triclorometilolotetrahidroftalimida, las sales metálicas del ácido etileno-bis-ditiocarbamídico o el disulfuro tetrametilotiurámico, no se ha dado a conocer hasta ahora un material activo que tenga un efecto suficiente sobre los fungopatógenos de enfermedades del arroz con suficiente aplicación práctica. Por esta razón los preparados punta fungicidas, que se encuentran en el mercado prácticamente no se emplearon en la práctica para combatir las enfermedades del arroz producidas por hongos.
- 15.
- 20.
- Se ha descubierto ahora que los ésteres del ácido tiol- y tionotiofosfórico (-fosfónico) con una estructura tal como queda arriba indicada poseen un excelente efecto fungitóxico. Por otra parte, los compuestos que entran en consideración muestran solo una toxicidad para los animales de sangre caliente relativamente reducida y, por lo tanto, son adecuados especialmente para combatir el indeseado crecimiento de hongos.
- 25.
- 30.
- Además, las substancias a emplear según la presente in-



vención se caracterizan por su compatibilidad para plantas más elevadas, lo que las hace especialmente adecuadas como medio protector de las plantas contra enfermedades producidas por hongos.

5. Los compuestos a emplear de acuerdo con la presente invención se pueden emplear en la protección de las plantas para combatir los hongos fitopatógenos de las más distintas clases, tales como por ejemplo, Archimycetos, Phycomycetos, Ascomycetos, Basidiomycetos, Fungi imperfecti. Los materiales a emplear según la presente invención se han acreditado especialmente en su empleo contra una enfermedad del arroz que es provocada por el hongo *Piricularia oryzae*. Estas muestran un excelente efecto protector.
10. Además, los materiales en cuestión poseen un efecto fungitóxico muy bueno contra otros patógenos de enfermedades del arroz, tales como *Cochliobolus miyabeanus* y *Corticium sasakii*.
15. Además, los ésteres del ácido tiol- o tionotiol-fosfórico (-fosfónico), a emplear según la presente invención, son también activos contra los hongos parasitarios en las partes exteriores de las plantas, tales como las clases *Mycosphaella*, *Cerospora* y *Colletotrichum*.
20. Finalmente se puede observar también un efecto contra los hongos provocadores de la Tracheomycosis, por ejemplo, de las clases *Verticillium* y *Fusarium*.
25. Los materiales activos a emplear según la presente invención ya se conocen por la literatura y se pueden obtener según los datos de las patentes alemanas 830 509 y 818 352, así como de la patente belga 627 458.
- 30.



Como los compuestos según la presente invención, como más arriba indicado, poseen en primer lugar un efecto protector, se pueden combinar ventajosamente con otras sustancias, preferentemente de efecto curativo.

5. Para ello entran en primer lugar en consideración los compuestos orgánicos del mercurio, tales como el acetato de mercurio fenílico o el antibiótico Blastocidina S. Mediante la adición de los materiales activos a emplear según la presente invención se puede lograr en tales
10. preparados mixtos una considerable reducción del contenido en mercurio sin que por ello se reduzca el efecto del medio correspondiente y sin que sea necesario aumentar la cantidad a aplicar. De esta manera se pueden eliminar ampliamente las desventajas de la elevada toxicidad para los animales de sangre caliente que existe al
15. emplear solo los compuestos orgánicos de mercurio. Finalmente se logra, mediante la combinación de los preparados con eficacia protectora y curativa, tanto un aumento de la eficacia como también una ampliación del
20. espectro de eficacia.

- Los materiales a emplear según la presente invención se pueden aplicar bien en sustancias o combinados con los medios alargadores o diluyentes sólidos o líquidos usuales. Ejemplos de tales formulaciones son
25. los concentrados emulsionables, polvos de rociado, pastas, polvos solubles, medios de pulverización y granulados. La obtención de tales formulaciones se efectúa en forma conocida (véase por ejemplo, Agricultural Chemicals, Marzo 1960, págs. 35 hasta 38 ).

30. Como materiales auxiliares entran esencialmente

31 5726



- en consideración: disolventes, tales como parafinas, en caso dado halogenizadas o hidrocarburos benzólicos (por ejemplo, fracciones de petróleo en bruto), benczol, xiloles o clorobenzoles, o alcoholes (por ejemplo, metanol, etanol, butanol), aminas (tales como amina etanólica o formamida dimetífica) así como agua; materiales vehículo, por ejemplo, harinas de roca natural o sintética (por ejemplo, caolina, creta, arcillas, talco, además ácido salicílico altamente dispersado y silicatos); medios de emulsión tales como emulsionadores no-ionógenos y aniónicos (por ejemplo éster polioxietilénico del ácido graso, y éter del alcohol graso, sulfonatos alquílicos y arílicos) así como medios de dispersión, por ejemplo lignina, deslixiviaciones sulfíticas y celulosa metífica.
- 5.
- 10.
- 15.

Como ya se ha mencionado más arriba, los materiales a emplear según la presente invención se pueden presentar en tales formulaciones en mezcla con otras sustancias activas conocidas.

20. Las formulaciones contienen por lo general entre 0,1 y 95 % en peso de material activo, preferentemente entre 0,5 y 90 %.

25. Los materiales activos a emplear según la presente invención, o sus elaboraciones, se emplean en la forma conocida, por ejemplo, mediante rociado, pulverizado, regado o niebla. La sustancia activa se puede aplicar, según las finalidades de aplicación, en una concentración de 5 hasta 0,0005 %. Sin embargo es posible sobrepasar o quedarse por debajo de este margen de concentración en casos especiales.
- 30.



Los ejemplos siguientes explican la invención con más detalle:

EJEMPLO 1 -

5. Ensayo Piricularia (Preparación líquida del material activo).
- Una preparación líquida del material activo de la siguiente composición
- 1 parte en peso de acetona (disolvente).
- 0,05 parte en peso de oleato sódico (medio de dispersión).
10. 0,2 partes en peso de gelatina y  
98,75 partes en peso de agua.  
se prepara de la manera siguiente:
15. La cantidad de substancia activa necesaria para la concentración de material activo deseada en el líquido de rociado se mezcla con la cantidad de disolvente indicado y el concentrado así obtenido se diluye con la parte correspondiente de agua que contiene los aditivos mencionados:
20. Con ayuda del líquido de rociado obtenido de esta manera, se rocían 30 plantas de arroz de 14 días de edad hasta estar húmedas goteando. A continuación se dejan las plantas hasta secar en un invernadero a temperaturas entre 22 y 24°C y una humedad relativa del
25. aire de aproximadamente un 70 %. Después se inoculan con una suspensión acuosa de aproximadamente 100 000 hasta 200 000 esporas/ml de Piricularia oryzae y se dejan en un recinto a 24 hasta 26°C y una humedad relativa del aire del 100 %.
30. 5 días después de la inoculación se determina el



ataque en todas las hojas existentes en el momento de inoculación en % de la planta de control sin tratar pero inoculada. Aquí significa 0 % ningún ataque y 100% que el ataque era igual de grande como en la planta de control.

5.

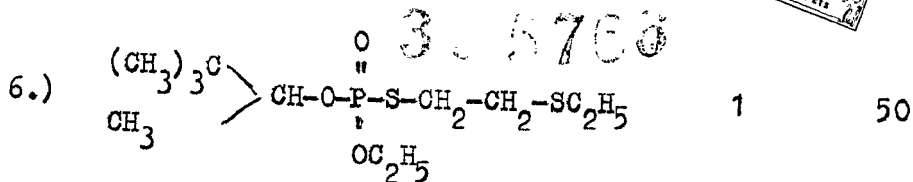
Los resultados obtenidos se aprecian de la tabla siguiente 1:

T A B L A I

Ensayo piricularia

Preparación líquida de material activo.

Nº	Material activo (constitución)	Ataque en % del ataque del control sin tratar con una concentración del material activo de	
		0,05 %	0,01 %
1.)	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \quad   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{P} \text{---} \text{S} \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{SC}_2\text{H}_5 \\ \diagup \end{array}$	0	25
2.)	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{O} \text{---} \text{P} \text{---} \text{S} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{SC}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	0	
3.)	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{O} \text{---} \text{P} \text{---} \text{S} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{SC}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	0	23
4.)	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{O} \text{---} \text{P} \text{---} \text{S} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{SC}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	7	12
5.)	$\begin{array}{c} \text{S} \quad \text{COOC}_2\text{H}_5 \\    \quad   \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{P} \text{---} \text{S} \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{SC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \quad / \\ \text{CH}_3 \end{array}$	0	19



EJEMPLO 2 -

Ensayo piricularia (Preparación sólida del material activo).

- 5: Un preparado de material activo sólido, conteniendo 10 partes en peso de acetona (disolvente y 100 partes en peso de base de polvo, compuesta de 95,5 % de carbonato de calcio, 4,0 % de ácido salicílico y 0,5 % de estearato de magnesio, se obtiene de la manera siguiente:
10. La cantidad de substancia activa necesaria para la concentración de material activo deseado se mezcla con la parte de disolvente arriba indicada y el concentrado se frota en un mortero con la cantidad de polvo base arriba mencionada hasta que el disolvente se haya evaporado.
15. Con el medio de pulverización así obtenido se pulverizan 30 plantas de arroz de 14 días de edad. Estas últimas se inoculan a continuación con una suspensión acuosa de 100 000 hasta 200 000 esporas/ml de Piricularia oryzae y se colocan en un recinto a 24 hasta 26°C y 100 % de humedad relativa del aire. 5 días después de la inoculación se determina el ataque de todas las hojas existentes en el momento de la inoculación en % de la planta de control sin tratar pero en caso dado
20. inoculada. Significa aquí 0 % ningún ataque, y 100% que
- 25.



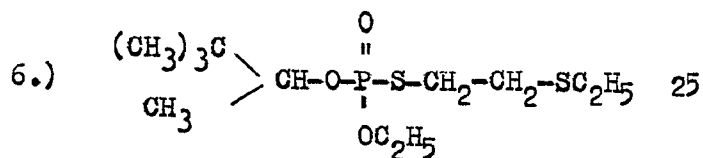
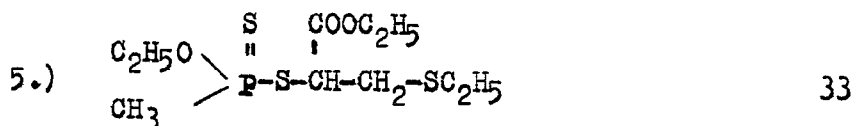
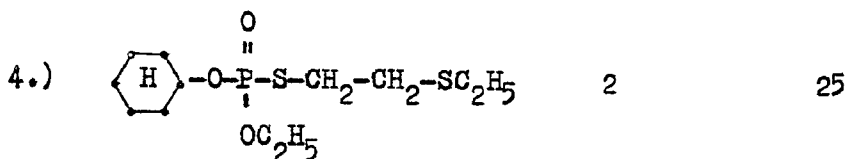
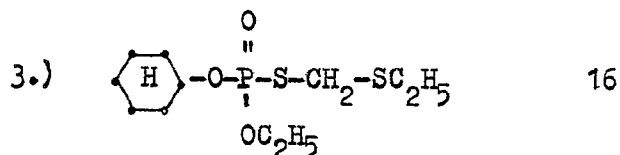
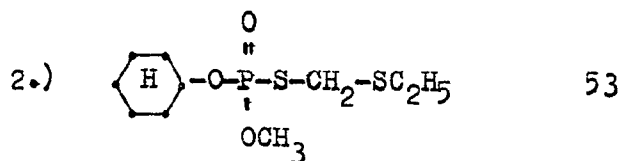
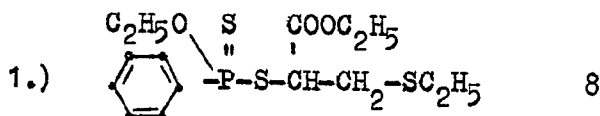
el ataque es igual de grande como en las plantas de control.

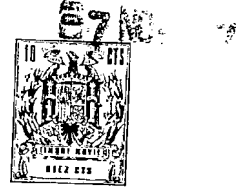
Los resultados obtenidos de los ensayos se des-  
prenden de la tabla 2 a continuación:

T A B L A II

Ensayo Piricularia

Nº	Material activo (Constitución)	Ataque en % del ataque del control sin tratar con una concentración del material activo de	
		0,1 %	0,05 %





EJEMPLO 3 -

Ensayo de crecimiento del micelo.

Caldo de cultivo empleado:

20 partes en peso de Agar-agar

5. 30 partes en peso de extracto de malta

950 partes de H<sub>2</sub>O destilada

Proporción entre disolvente y caldo de cultivo:

2 partes en peso de acetona

100 partes en peso de caldo de cultivo de agar,

10. Se mezcla la cantidad de material activo necesaria para la concentración de material activo deseada en el caldo de cultivo con la cantidad indicada de disolvente. El concentrado se mezcla a fondo en la proporción cuantitativa indicada con el caldo de cultivo líquido, enfriado a 42°C y se vierte en cuencos de Petri con un diámetro de 9 cm. Además se preparan placas de control sin adición del preparado.

20. Una vez enfriado y solidificado el caldo de cultivo se inyectan las placas con las clases de hongos indicadas en la tabla y se incuban a unos 21°C.

25. La evaluación se efectúa, según la velocidad de crecimiento de los hongos, después de unos 4-10 días. Para la evaluación se compara el crecimiento del micelo sobre el caldo de cultivo tratado con el crecimiento sobre el caldo de cultivo de control. La evaluación del crecimiento de los hongos se realiza con las cifras siguientes:

0 ningún crecimiento de hongos

1 muy fuerte inhibición del crecimiento

30. 2 inhibición medio fuerte del crecimiento



3 ligera inhibición del crecimiento

4 crecimiento igual como en el control sin tratar.

Los materiales activos, las concentraciones de material activo y los resultados se desprenden de la ta-

5. bla a continuación:

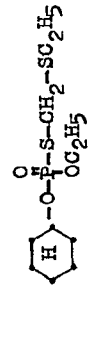
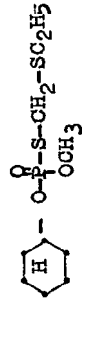
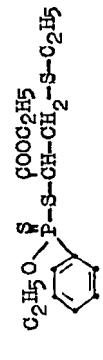
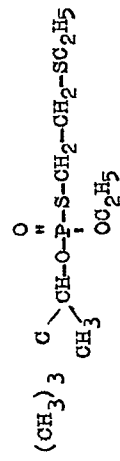
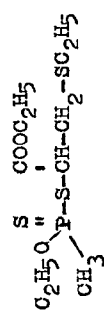
T A B L A III.

Ensayo de crecimiento del micelo

H o n g o s

Concentración del material activo ppm.	Piricularia oryzae.	Cotidium sasakii.	Cochliobolus miyabeanus	Mycosphaerella musicola.	Cercospora personata.	Cercospora coffeicola.	Botrytis cinerea.	Altenaria tenuis.	Septoria azaleae.	Phialophora cinerasc.
500	0	1	0	0	-	-	0	0	-	0
100	3	1	1	1	-	-	-	1	-	0
500	0	0	2	2	-	3	2	1	-	-
100	0	2	2	4	-	3	4	4	-	-
500	0	1	0	0	-	3	0	0	-	0
100	2	2	3	1	-	3	0	0	-	0
500	0	0	0	1	-	-	0	0	-	1
100	0	2	-	4	-	-	0	0	-	4
500	0	1	2	1	-	2	1	2	-	2
100	0	2	3	4	-	3	4	4	-	4

Concentración del material activo ppm.





307766

B L A III.

crecimiento del micelo

H o n g o s

	<i>Cochliobolus Mycosphaerella musicicola.</i>	<i>Cercospora personata.</i>	<i>Cercospora coffeicola.</i>	<i>Botrytis cinerea.</i>	<i>Altenaria tenuis.</i>	<i>Septoria azaleae.</i>	<i>Phialophora cinerascens.</i>	<i>Verticillium albo-atrum.</i>	<i>Fusarium oxysp. f. cubense.</i>	<i>Fusarium oxysp. f. dianthi.</i>
-	0	-	-	0	0	-	0	3	-	0
-	1	-	-	-	1	-	0	3	-	4
-	2	-	2	2	1	-	-	-	2	2
-	4	-	4	4	4	-	-	-	4	4
3	0	-	3	0	0	-	0	0	1	0
3	1	-	3	0	0	-	0	3	3	2
-	1	-	-	0	0	-	1	0	-	-
-	4	-	-	0	0	-	4	1	-	-
3	1	-	2	-	2	-	2	2	-	-
3	4	-	4	-	4	-	4	4	-	-



T A B L A III

Ensayo de crecimiento del micel

H o

Materiales activos (Constitución)	Concentración del material				
	activo ppm.	<i>Piricularia oryzae</i> .	<i>Cotycium sasakii</i> .	<i>Cochliobolus miyabeanus</i>	<i>Mycospha musicola</i>
$\begin{array}{c} \text{S} \quad \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \parallel \quad   \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \text{---} \text{P} \text{---} \text{S} \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{SC}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	500	0	1	-	0
	100	3	1	-	1
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{CH}_3)_3 \text{C} \text{---} \text{CH} \text{---} \text{O} \text{---} \text{P} \text{---} \text{S} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{SC}_2\text{H}_5 \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	500	0	0	-	2
	100	0	2	-	4
$\begin{array}{c} \text{S} \quad \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \parallel \quad   \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \text{---} \text{P} \text{---} \text{S} \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{S} \text{---} \text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	500	0	1	2	0
	100	2	2	3	1
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \text{---} \text{O} \text{---} \text{P} \text{---} \text{S} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{SC}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	500	0	0	-	1
	100	0	2	-	4
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \text{---} \text{O} \text{---} \text{P} \text{---} \text{S} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{SC}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	500	0	1	2	1
	100	0	2	3	4

nto del micelo

H o n g o s

	<i>Uromyces</i> <i>obolus</i> <i>anus</i>	<i>Mycosphaerella</i> <i>musicola.</i>	<i>Cercospora</i> <i>personata.</i>	<i>Cercospora</i> <i>coffeicola.</i>	<i>Botrytis</i> <i>cinerea.</i>	<i>Altenaria</i> <i>tenuis.</i>	<i>Septoria</i> <i>azaleae.</i>	<i>Phialophora</i> <i>cinerascens</i>
	0 1	- -	- -	- -	0 -	0 1	- -	0 0
	2 4	- -	2 3	2 4	1 4	- -	- -	
	0 1	- -	2 3	0 0	0 0	- -	0 0	
	1 4	- -	- -	0 0	0 1	- -	1 4	
	1 4	- -	2 4	- -	2 4	- -	2 4	



0 8

lla	Cercospora personata.	Cercospora coffeicola.	Botrytis cinerea.	Altenaria tenuis.	Septoria azaleae.	Phialophora cinerescens.	Verticillium albo-atrum.
-	-	0	0	-	0	2	
-	-	-	1	-	0	3	
-	2	2	1	-	-	-	
-	3	4	4	-	-	-	
-	2	0	0	-	0	0	
-	3	0	0	-	0	3	
-	-	0	0	-	1	0	
-	-	0	1	-	4	1	
-	2	-	2	-	2	2	
-	4	-	4	-	4	4	



30 5766

<i>Phialophora cinerescens.</i>	<i>Verticillium albo-atrum.</i>	<i>Fusarium oxysp. f. eubense.</i>	<i>Fusarium oxysp. f. dianthi</i>
0 0	2 3	- -	0 4
- -	- -	2 4	2 4
0 0	0 3	1 3	0 2
1 4	0 1	- -	- -
2 4	2 4	- -	- -



NOTA

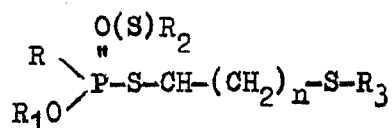
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental.

5. También se hace constar que el invento se refiere a una Solicitud de Patente presentada en Alemania con fecha 7 de noviembre 1963, nº F 41.214 IVa/45 1, acogíéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España,

10. sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MEDIOS FUNGICIDAS"; caracterizándose por lo siguiente:

15.

1ª.-"Procedimiento para la preparación de medios fungicidas", caracterizado por el hecho de que se mezcla el material activo, un éster del ácido tionotiolfosfórico (-fosfónico) de fórmula general



20. con una solución orgánica inerte auxiliar, que puede contener un agente emulsionador y un medio de dispersión; en la fórmula anterior R significa un resto alquílico, lineal o ramificado, ligado al fósforo directamente o a través de un átomo de oxígeno, preferentemente

25. con 1 hasta 6 átomos de carbono, pudiendo ser además

3 5766



5. un resto cicloalquílico, alalquílico o arílico,  $R_1$  significa un grupo alquílico, preferentemente bajo, mientras que  $R_2$  representa un átomo de hidrógeno o un grupo carboxi bajo,  $R_3$  es un resto alquílico, preferentemente bajo, y el índice  $n$  tiene el valor 0 ó 1.

2ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque el producto obtenido se mezcla con un diluyente líquido inerte, de viscosidad adecuada.

10. 3ª.- Procedimiento para la preparación de medicinas fungicidas, especialmente bajo forma sólida, caracterizado por el hecho de que se mezcla el elemento activo, un éster del ácido tiol- o tionotiolfosfórico (-fosfónico), de fórmula general tal como queda indicado en la reivindicación 1ª, con un vehículo sólido finamente pulverizado, inerte, que puede contener un medio emulsionador y un medio de dispersión.

15. 4ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque el producto obtenido se mezcla íntimamente con un vehículo sólido, inerte, finamente pulverizado de gran superficie activa.

20. 5ª.- Procedimiento para la preparación de medios fungicidas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid

27 NOV. 1934

FABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

L. SUÑEZ ARDO  
R. R.