

PATENTE DE INVENCION

Ref: Le A 8412-Span.

30 5767



305767

*Memoria Descriptiva*

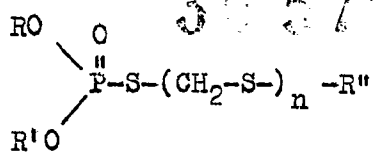
*sobre*

"Procedimiento para la preparación de un  
medio fungitóxico".

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

El objeto de la patente principal Nº.  
(Sol. F ) son medios fungitóxicos que se com-  
ponen de ésteres del ácido tiolfosfórico de la fór-  
mula general

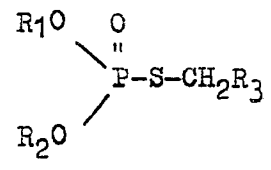
305767



(I)

- o que contienen tales compuestos, significando en la fórmula mencionada R un resto alquílico recto o ramificado, en caso dado halógeno-sustituido, preferentemente bajo, o un resto cicloalquílico, en caso dado alquilo-sustituido, mientras que R' representa un resto alquílico recto o ramificado, preferentemente bajo, R'' está por un resto arílico, preferentemente fenílico, que en caso dado puede estar sustituido por átomos de halógeno, grupos de alquilo bajo, alcoxi o nitro y el índice n tiene el valor cero ó 1.
- 5.
- 10.

En el transcurso de la ulterior elaboración del objeto de la invención de arriba se ha descubierto que también los ésteres del ácido tiolfosfórico de la estructura general



(II)

15. tienen una destacada eficacia fungitóxica. En la fórmula mencionada en último lugar están R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> por restos de alquilo iguales o distintos, de cadena recta o ramificada, preferentemente bajos. R<sub>1</sub> puede

3057.7



- significar además también un resto cicloalquílico, mientras que  $R_3$  representa un resto arílico en caso dado halógeno-sustituido, preferentemente el resto fenílico. La utilización de sustancias de efecto fungitóxico para combatir el crecimiento de hongos indeseado ya es generalmente conocido. Los fungicidas correspondientes se pueden aplicar aquí en ó sobre la materia viva o muerta. Hasta ahora se empleaban para combatir las enfermedades del arroz fungosas especialmente para la originada por el hongo *Piricularia cryzae*, bien compuestos orgánicos de mercurio, por ejemplo el acetato de mercurio, o el antibiótico Blastocidina S, o una mezcla de ambos materiales activos.
- 5.
- 10.

- Las sustancias activas mencionadas en primer lugar poseen sin embargo la gran desventaja de ser muy tóxicas para los animales de sangre caliente. Además tienden ciertos compuestos orgánicos de mercurio, por ejemplo el acetato fenílico de mercurio en algunas clases de arroz a la fitotoxicidad. Finalmente se caracterizan tanto las sales del mercurio arílico como también la Blastocidina S por un buen efecto curativo, pero solo por un efecto protector más débil.
- 15.
- 20.

- De la serie de los materiales activos que se encuentran en el mercado como preparados punta fungicidas, tales como el N-triclorometiloliotetrahidroftalimida, las sales metálicas del ácido etileno-bis-ditiocarbamídico o el tetrametilo-tiuram-bisulfuro, hasta ahora no se ha dado a conocer ningún compuesto que tenga una eficacia suficiente para la aplicación
- 25.
- 30.

30577



práctica contra agentes patógenos fungosos en las plantas de arroz. Por esta razón los fungicidas orgánicos mencionados no se utilizaron en la práctica para combatir los hongos fitopatógenos que provocan enfermedades en el arroz.

5.

Los compuestos a emplear de acuerdo con la presente invención, de la constitución (II) arriba mencionada, poseen, a pesar de fuerte eficacia fungitóxica, sólo una toxicidad para los animales de sangre caliente relativamente reducida. Además se caracterizan

10.

por una compatibilidad muy buena para plantas más elevadas. Estas propiedades permiten sin más el empleo de los compuestos a utilizar según la presente invención como medio protector de las plantas contra enfermedades

15.

fungosas y para combatir el crecimiento de hongos indeseado. Los medios fungitóxicos a base de los ésteres del ácido tiolfosfórico arriba mencionado se pueden emplear aquí para combatir hongos fitopatógenos de las mas distintas clases, por ejemplo Archimycetos,

20.

Phycemycetos, Ascomycetos, Pasidiomycetos, Fungi imperfecti.

25.

Los compuestos a emplear según la presente invención se han acreditado sin embargo especialmente para combatir las enfermedades del arroz. Una serie de las substancias en cuestión muestran en este aspecto un efecto protectoro muy bueno así como también una excelente eficacia curativa.

30.

Además de contra el hongo Piricularia oryzae se pueden emplear los materiales activos según la presente invención también para combatir otros patógenos



de enfermedades del arroz, tales como Cocheliobolus miyabeanus y Corticium sasakii. Además son excelentemente eficaces contra hongos parasitarios sobre las partes exteriores de las plantas, tales como las clases de los Nycosphaella, Cercospora y Colletotrichum.

5.

Finalmente poseen también un efecto contra los hongos provocadores de la tracheomyaosis tales como las clases Verticillium y Fusarium, Los ésteres del ácido tiolfosfórico conocidos como tales por la literatura se pueden obtener por ejemplo según las indicaciones de las patentes alemanas 1.083.809, 1.018053 y 949.231 así como de la patente belga 627.458.

10.

Al emplearlos como medios fungitóxicos se pueden utilizar los materiales activos correspondientes individualmente o en combinación entre si. Además es posible una mezcla con otros medios protectores de plantas, tales como fungicidas, herbicidas, insecticidas y/o bactericidas.

15.

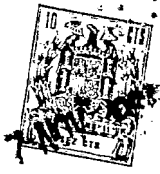
Las substancias a emplear según la presente invención se pueden aplicar como tales o en forma de las formulaciones usuales. Ejemplos de ello con los concentrados emulsionables, los polvos de rociado, las pastas, polvos solubles, medios de pulverización y granulados. Las distintas formulaciones se obtienen en forma en si ya conocida (véase por ejemplo Agricultural Chemicals, Marzo 1, 1960, página 35 hasta 38). Como materiales auxiliares entran aquí esencialmente en consideración: disolventes, tales como los hidrocarburos aromáticos, en caso dado clorizados (por ejemplo xilol, benzol, clorobenzoles), las parafinas (por-

20.

25.

30.

3 5767



- ejemplo fracciones de petróleo en bruto), los alcoholes (por ejemplo metanol, etanol, butanol), las aminas (por ejemplo amina etanólica, formamida dimetilica) así como agua; materiales vehículo, por ejemplo
5. las harinas de rocas naturales y sintéticas ( caolinas, arcillas, creta, talco, ácido salicílico altamente disperso, silicatos); medios de emulsión, tales como emulsionadores no ionógenos y aniónicos (por ejemplo éster polioxietilénico del ácido graso, éter polioxietilénico del ácido graso, sulfonatos alquilicos y arílicos) y medios de dispersión, tales como
10. lignina, deslixiviaciones sulfíticas y celulosa metilica.

- Como indicado más arriba en las presentes
15. formulaciones se pueden encontrar los materiales activos según la presente invención en mezcla con otras sustancias activas conocidas.

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

- Los medios según la presente invención y sus elaboraciones se aplican en la forma usual; por ejemplo mediante rociado, pulverizado, riego, niebla. La substancia activa puede aplicarse aquí según
25. la finalidad en una concentración de 5 hasta 0,0005% En casos especiales es sin embargo posible o hasta necesario sobrepasar o quedarse por debajo de estas concentraciones.

- Los siguientes ejemplos explican la invención con más detalle:
- 30.



3 5707

EJEMPLOS.

A) Ensayo Piricularia / preparado líquido del material activo.

5. Un preparado líquido de material activo de la composición siguiente:

1 parte en peso de acetona (disolvente)

0,05 parte en peso de oleato sódico (Medio de dispersión).

0,2 parte en peso de gelatina y

10. 98,75 partes en peso de agua.

se prepara de la manera siguiente:

15. Se mezcla la cantidad de substancia activa necesaria para la concentración de material activo deseado con la parte de disolvente indicada y este concentrado se diluye con la cantidad de agua arriba indicada, que contiene los aditivos mencionados.

20. Con el líquido de rociado así obtenido se rocían 30 plantas de arroz de unos 14 días de edad hasta estar húmedas goteando. Las plantas se mantienen hasta secar en un invernadero a temperaturas de 22 hasta 24°C, y una humedad relativa del aire de aprox. 70%. Después se inoculan con una suspensión acuosa de 100.000 hasta 200.000 esporas/ml. de Piricularia oryzae y se colocan en un recinto a una temperatura de 24 hasta 26°C. y una humedad relativa del aire de 100%. 5 días después se determina el ataque en todas las hojas existentes en el momento de la inoculación en % del de las plantas sin tratar pero asimismo inoculadas. Aquí significan 0% ningún ataque y 100 % ataque igual de elevado que en las plantas de control.

25.

30.



Los resultados del ensayo obtenidos se aprecian de la tabla a continuación.

B) Ensayo Piricularia / preparado sólido del material activo.

5. Se prepara 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
10. 95,5 % de carbonato de calcio  
4,0 % de ácido salicílico  
9,5 % de estearato de magnesio, como sigue:
- La cantidad de material activo necesario en el medio de pulverización para la concentración de material activo deseado se mezcla con la parte de disolvente arriba mencionada y el concentrado obtenido se machaca en un mortero con la base de polvo indicada hasta que el disolvente se haya evaporado. Con el medio de pulverización se espolvorean 30 plantas de
15. arroz de unos 14 días de edad. Estas últimas se inoculan entonces con una suspensión acuosa de 100.000 hasta 200.000 esporas/ml de Piricularia aryzae y se colocan en un recinto a una temperatura de 24 hasta 26°C y 100 % de humedad relativa del aire.
- 20.
25. 5 días después de la inoculación se determina el ataque de todas las hojas existentes en el momento de la inoculación en porcentajes del de las plantas sin tratar pero asimismo inoculado. Significan 0 % ningún ataque y 100 % ataque igual de elevado como en
30. las plantas de control.



1964

Los resultados del ensayo se desprenden de la tabla a continuación.

T A B L A I  
Ensayo Piricularia

Nº	Material activo (Constitución)	+ )	Grado de ataque en % del ataque del control sin tratar con una concentración en material activo de			
			0,1%	0,05%	0,025%	0,01%
1.)	$\text{Hexagono (H)} - \text{O} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{P} - \text{S} - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{Cl}$ $\quad \quad \quad  $ $\quad \quad \quad \text{OCH}_3$	flg/pr flg/cur fst/pr fst/cur	9	0	0	25
2.)	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2 \overset{\text{O}}{\parallel} \text{P} - \text{S} - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{Cl}$	flg/pr flg/cur fst/pr fst/cur	46	0	54	1 25
3.)	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2 \overset{\text{O}}{\parallel} \text{P} - \text{S} - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2$	flg/pr flg/cur fst/pr fst/cur	0	0	30 25	20 13
4.)	$(\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{O})_2 \overset{\text{O}}{\parallel} \text{P} - \text{S} - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{Cl}$	flg/pr flg/cur fst/pr fst/cur	75	0	50 29	
5.)	$\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{O} \quad \text{O}$ $\quad \quad \quad \parallel$ $\quad \quad \quad \text{P} - \text{S} - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{Cl}$ $\quad \quad \quad  $ $\quad \quad \quad \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	flg/pr flg/cur fst/pr	0	0	11 67	3
6.)	$\text{sek-C}_4\text{H}_9\text{O} \quad \text{O}$ $\quad \quad \quad \parallel$ $\quad \quad \quad \text{P} - \text{S} - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{Cl}$ $\quad \quad \quad  $ $\quad \quad \quad \text{CH}_3\text{O}$	flg/pr Flg/cur fst/pr	13	0	50	



305707

7.) $\begin{array}{c} \text{(CH}_3\text{)}_3\text{C} \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CH-O-P(=O)(OCH}_3\text{)-S-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-Cl}$	flg/pr flg/cur fst/pr	50	0 42	0	0
8.) $\begin{array}{c} \text{(CH}_3\text{)}_3\text{C} \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CH-O-P(=O)(OC}_2\text{H}_5\text{)-S-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-Cl}$	flg/pr flg/cur fst/pr	1	2 17 38	46	

+) Significan: flg = preparado líquido del material activo.

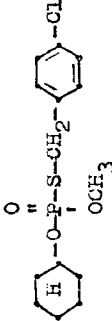
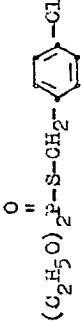
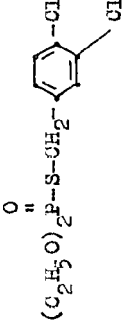
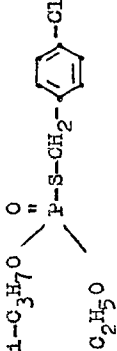
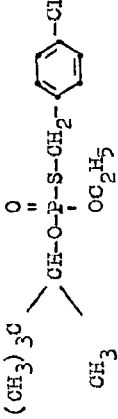
fst = preparado sólido del material activo.

pr = efecto protectorio.

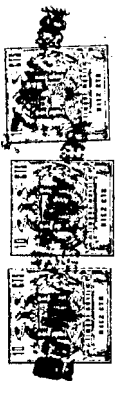
cur = efecto curativo.

T A B L A 2

H o n g o s

materiales activos (Constitución)	Concentración del material activo ppm	Piricularia oryzae	Corticium sasakii	Cochliobolus miyabeanus	Mycosphaerella musicola	Cercospora personata	Cercospora coffeicola	Botrytis Alternarij cinerea tenuis
	500 100	0 0	0 2	2 3	0 3	- -	2 4	0 3
	500 100	0 0	0 1	0 3	0 2	0 1	0 4	0 0
	500 100 50	0 0 0	0 0 -	1 2 -	0 1 4	0 0 2	0 2 4	0 1 -
	500 100	0 0	0 0	1 2	0 1	0 1	1 2	1 3
	500 100	0 0	0 1	2 3	2 4	1 2	- -	1 3

H O N G O S



	Corticium sasakii	Cochliobolus miyabeanus	Mycosphaerella musicola	Cercospora personata	Cercospora coffeicola	Botrytis cinerea	Alternaria tenuis	Septoria azaleae	Phialophora cinerescens	Verticillium albo-atrum	Fusarium oxysp. f. cubense	Fusarium oxysp. f. Giantii
0	2	0	2	0	0	1	0	0	0	2	2	2
2	3	3	4	3	4	4	4	2	1	4	4	3
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	3	2	4	1	4	0	0	1	1	1	1	1
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	1	1	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1
0	2	4	2	2	4	1	2	2	2	2	2	2
0	0	0	1	2	4	0	0	4	0	0	0	0
0	1	1	1	0	1	0	1	0	1	1	1	1
0	2	1	2	0	2	0	2	2	3	3	3	3
0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
0	3	2	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
0	1	4	0	2	0	0	1	0	0	0	0	0

T A B L A 2

Materiales activos (Constitución)	Concentración del material activo ppm	Piricularia oryzae	Corticium sasakii
	500 100	0 0	0 2
	500 100	0 0	0 1
	500 100 50	0 0 0	0 0 -
	500 100	0 0	0 0
	500 100	0 0	0 1

ABLA 2

H o n g o s

*Uromyces*      *Corticium*      *Cochliobolus*      *Mycosphaerella*      *Cercospora*      *Cercospora*      *Botrytis* *Alte*  
*zuae*      *sasakii*      *miyabeanus*      *musicola*      *personata*      *coffeicola*      *cinerea*      *tenu*

---

0            0            2            0            -            2            0  
0            2            3            3            -            4            3

0            0            0            0            0            0            0  
0            1            3            2            1            4            0

0            0            1            0            0            0            0  
0            0            2            1            0            2            1  
0            -            -            4            2            4            -

0            0            1            0            0            1            0  
0            0            2            1            1            2            1

0            0            2            2            1            -            1  
0            1            3            4            2            -            3

H o n g o s

as	<i>Mycosphaerella musicola</i>	<i>Cercospora personata</i>	<i>Cercospora coffeicola</i>	<i>Botrytis cinerea</i>	<i>Alternaria tenuis</i>	<i>Septoria azaleae</i>	<i>Phialophora cinerescens</i>	Ve al
	0 3	- -	2 4	0 3	0 4	1 4	0 2	
	0 2	0 1	0 4	0 0	0 0	0 4	0 1	
	0 1 4	0 0 2	0 2 4	0 1 -	0 2 -	0 0 -	0 2 4	
	0 1	0 1	1 2	0 1	1 3	0 4	0 2	
	2 4	1 2	- -	1 3	0 1	- -	- -	



30 7-7

Botrytis cinerea    Alternaria tenuis    Septoria azaleae    Phialophora cinerescens    Verticillium albo-atrum    Fusarium oxysp. f. cubense    Fusarium oxysp. f. dianthi

---

0      0      1      0      0      2      2  
3      4      4      2      1      4      3

0      0      0      0      0      0      0  
0      0      4      1      2      1      1

0      0      0      0      1      1      1  
1      2      0      2      2      2      2  
-      -      -      4      -      -      -

0      1      0      0      1      0      0  
1      3      4      2      3      3      3

1      0      -      -      -      -      -  
3      1      -      -      -      -      -

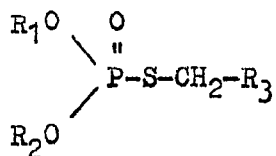
30 7 757  
NOTA



- 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. También se hace constar que el invento corresponde a una Patente de Invención presentada en Alemania con fecha 7 de noviembre de 1.963 bajo el número F-41.215 IVa/45 l, y de conformidad con 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 "Procedimiento para la preparación de un medio fungitóxico", caracterizándose por lo siguiente:
- 5.
- 10.
- 15.

1ª.- "Procedimiento para la preparación de un medio fungitóxico", caracterizado por el hecho de que se mezcla al material activo, éster del ácido tiolfosfórico de fórmula general.

20.



significando  $R_1$  y  $R_2$  restos de alquilo iguales o distintos entre si, de cadena recta o ramificada, preferentemente restos de alquilo bajo,  $R_1$  puede estar también por un resto cicloalquílico y  $R_3$  representa un

3 5767



resto arílico, en caso dado halógeno-sustituido, preferentemente un resto fenílico.

5. 2ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado, porque el producto obtenido se mezcla con un diluyente líquido inerte, de viscosidad adecuada.

10. 3ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado, porque la concentración del material activo en el producto obtenido puede oscilar entre 5 - 0,0005 %.

4ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque el producto obtenido puede contener de material activo entre 0,5 y 90 %.

15. 5ª.- "Procedimiento para la preparación de un medio fungitóxico, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 13 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

7 NOV. 1964

20.

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ ACEBO A. MODEY  
E. E.