

CASE 2042⁺



316378

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS COMPUESTOS ORGANICOS DE ESTAÑO Y BORO", a favor de la firma suiza AGRIPAT, S.A., residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Este invento se refiere a un procedimiento para la preparación de nuevos compuestos orgánicos de estaño-boro, que presentan en la molécula por lo menos un radical organoestánnico, así como a agentes biocidas que contienen como materias activas compuestos de tal índole;
5. se refiere además a un procedimiento para combatir los parásitos y los microorganismos y asimismo para proteger los substratos orgánicos e inorgánicos del ataque de los parásitos y de los microorganismos.
10. Con la expresión "biocida" se entiende en el tex-

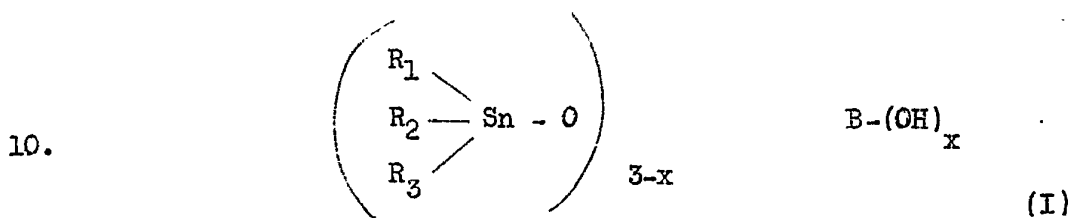


316378

to que sigue una acción insecticida, acaricida, ovicida, fungicida, fungiestática, bactericida, bacteriostática, molusquicida, algicida y también herbicida de los nuevos compuestos, los cuales pueden tener asimismo varias de estas acciones simultáneamente.

5.

Se ha descubierto que los compuestos orgánicos de estaño-boro de la fórmula general I:



en la que

15. R_1 , R_2 y R_3 significan cada uno un radical alquílico con 1 a 4 átomos de carbono, mientras x significa el número 0 ó 1,

poseen excelentes propiedades biocidas y son por lo tanto aptos como materias activas en los agentes biocidas. Las materias activas y los agentes que con ellas se preparan son utilizables, sobre todo, para proteger substratos orgánicos o inorgánicos del ataque de los parásitos y los microorganismos.

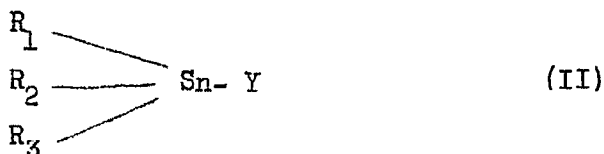
20.

Los compuestos orgánicos de estaño-boro de la fórmula general I se preparan, conforme a este invento, haciendo reaccionar un compuesto orgánico de estaño, de la fórmula general II,

25.



316378



5. en la que

R_1 , R_2 y R_3 tienen el significado expuesto en la fórmula general I e

10. Y significa un radical dissociable como anión, con ácido bórico o con derivados reactivos del ácido bórico, eventualmente con exclusión del oxígeno, en presencia de un gas inerte, como el nitrógeno. En calidad de derivados reactivos del ácido bórico entran en consideración sus anhídridos parciales, o sea los ácidos metabóricos y polibóricos, lo mismo que el anhídrido completo B_2O_3 . La reacción se realiza, si se quiere, en presencia de disolventes inertes respecto a los componentes de la reacción, como por ejemplo un hidrocarburo alifático o aromático.

15. Por radical dissociable como anión, que se ha designado con Y en la fórmula general II, debe entenderse halógeno, en particular cloro, un grupo alcoxi, como por ejemplo el grupo metoxi o el etoxi, o el grupo hidroxilo.

20. Los compuestos de la fórmula general I obtenidos por el procedimiento de este invento son compuestos oleosos estables, inodoros e incoloros. Resultan poco tóxicos para los animales de sangre caliente. Son insolubles en agua y, en cambio, solubles en los disolventes orgánicos

25.



316378

usuales. Pueden emplearse para combatir los microorganismos, por ejemplo para preservar los substratos orgánicos e inorgánicos del ataque de los parásitos y los microorganismos, como materias activas herbicidas y como estabilizadores para los plásticos.

5. Para la protección de los substratos orgánicos e inorgánicos con las nuevas materias activas de la fórmula general I, o bien se incorporan dichas materias al substrato en la elaboración de éste, o bien se impregna el substrato con las soluciones de materia activa, que, si se quiere, contienen sustancias tensioactivas. De esta manera pueden resguardarse del ataque de los parásitos, las bacterias y los hongos materiales queratínicos, como picos, cuero, caseína, gelatina; materiales a base de celulosa, como madera, celulosa, papel y algodón; preparaciones como colores para pinturas y barnices, colas, esposantes para la estampación, a base de derivados de almidón o de celulosa; aceites de toda clase, baños para el tratamiento del papel, plásticos y material de fibra sintético de cualquier tipo, plastificantes, jabones, etc. En concepto de disolventes para la impregnación del material, entran en consideración particularmente los disolventes orgánicos, como fracciones de petróleo, alcoholes y éter monoalquílico de etilenglicol. Para la protección del material se emplean con ventaja soluciones o dispersiones de las materias activas con un contenido de 0,01 g de materia activa por litro, a lo menos.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



316378

Para combatir los parásitos de las provisiones y de la salud, así como las malas hierbas, las materias activas de la fórmula general I pueden utilizarse en forma de polvos, soluciones o dispersiones acuosas. Para la protección de las provisiones, las materias activas de la fórmula I pueden emplearse además como agentes de aspersión y granulados.

Los nuevos compuestos de boro de la fórmula general I pueden emplearse además para desinfectar la ropa de lavado y para proteger esta ropa del ataque de los microorganismos, así como en los agentes de limpieza en seco. Para ello se emplean baños de lavado o de enjuague que contengan los compuestos de la fórmula general I, con ventaja en concentraciones de 0,01 a 0,2% respectivamente al líquido del baño.

En concepto de sustancias de actividad detergente, los baños de lavado contienen por ejemplo compuestos anionactivos, como ácidos sulfónicos aromáticos substituidos por grupos lipófilos, o las sales solubles en agua de estos ácidos, por ejemplo la sal sódica del ácido dodecilsulfónico, o sales solubles en agua de monoésteres de ácido sulfúrico con alcoholes de peso molecular elevado o sus ésteres glicólicos, por ejemplo sales solubles de sulfato de alcohol dodecílico o de sulfato de éster poliglicólico de alcohol dodecílico, o sales alcalinas de



316378

- ácidos grasos superiores (jabones); también sustancias de actividad deterSORIA no ionógenas, como ésteres poliglicólicos de alcoholes grasos superiores y éteres piliglicólicos de fenoles de alquilación elevada; así como también
5. las sustancias de actividad deterSORIA llamadas anfóteras, por ejemplo los productos de reacción de las sales alcalinas de ácidos grasos halogenados inferiores con polialquilopoliaminas que contienen radicales lipófilos, por ejemplo con la laurildietilentriamina. Aparte de eso, el ba-
10. ño puede contener aún las materias coadyuvantes usuales, como perboratos, polifosfatos, carbonatos, silicatos, aclaradores ópticos y plastificantes solubles en agua, sales de reacción ácida, como silicofluoruro de amonio o de zinc, o determinados ácidos orgánicos, como el ácido oxálico, lo mismo que aprestos, por ejemplo los aprestos
15. a base de resina sintética o de almidón.

- Las materias activas de la fórmula general I a que se refiere este invento pueden utilizarse también en combinación con otras materias de actividad antimicrobiana, por ejemplo junto
20. con difenilureas o salicilanilidas halogenadas, éteres hidroxidifenílicos halogenados, benzoxazolonas halogenadas, policloro-hidroxi-difenilmotanos, sulfuros de halogen-dihidroxi-difenilo, 2-imino-imidazolidinas o tetrahidropirimidinas bactericidas, compuesto amínicos cuaternarios biocidas o derivados de ácido ditiocarbamínico biocidas. Las
- 25.

316378



materias activas de la fórmula general I a que se refiere este invento son también muy eficaces contra la flora bacteriana que produce el olor sudoral y por lo tanto pueden emplearse como agentes desodorantes para la ropa blanca.

5. Con tal fin se los incorpora a los agentes de limpieza y a los detergentes, por ejemplo, durante la elaboración de éstos.

Las materias activas de la fórmula general I sirven admirablemente para combatir las malas hierbas,

10. y en particular para exterminar las malas hierbas entre las plantas de cultivo y también para impedir el crecimiento de vegetación indeseable. Por malas hierbas se entienden aquí también las plantas de cultivo no deseadas, por ejemplo las que se cultivan antes. Los nuevos compuestos de la fórmula general I sirven además para influir

15. en el crecimiento vegetal en otros sentidos, por ejemplo para la desfoliación, para acelerar la maduración mediante el secado prematuro del follaje y asimismo para reducir la fructificación, para prolongar el período de cosecha y para aumentar la capacidad de almacenamiento.

20. La preparación de los agentes biocidas de este invento se efectúa, de manera ya de sí conocida, por mezcla íntima y molidura de materias activas de la fórmula general I con material de vehículo apropiadas, en ocasiones con adición de agentes dispersantes o disolventes inertes respecto a las materias activas. Estos agen-
- 25.



316378

tes biocidas pueden emplearse en las siguientes formas de elaboración:

- formas de elaboración sólidas: agentes para espolvoreo, agentes para aspersión y granulados,

5. como granulados de envoltura, granulados de impregnación y granulados homogéneos

- concentrados de materias activas, dispersables en agua: polvos para rociado (povos humectables), pastas y emulsiones:

10. - formas de elaboración líquidas: soluciones.

Para la preparación de formas de elaboración sólidas (agentes para espolvoreo, agentes para aspersión y granulados) se mezclan las materias activas con sustancias de vehículo sólidas. En concepto de sustancias

15. vehiculares pueden emplearse, por ejemplo, caolín, talco, bol, leos, creta, calcita, arenisca calcárea, ataclay, dolomita, tierra de diatomáceas, ácido silíceo precipitado, silicatos alcalinotérreos, silicatos de aluminio sódicos y potásicos (feldospatos y mica), sulfatos de calcio

20. y de magnesio, óxido de magnesio, plásticos molidos, fertilizantes, como sulfato de amonio, fosfatos amónicos, nitrato amónico, urea, productos vegetales molidos, como harina de cereales, harina de corteza de árbol, polvo de madera, polvo de cortezas de nuez, polvo de celulosa, residuos de extracciones de plantas, carbón activo, etc.,

25.

316378



cada una por sí sola o como mezclas entre sí.

El tamaño de grano de las materias de vehículo conviene que sea de unas 100 micras como máximo para los agentes de espolvoreo, de unas 75 micras a 0,2 mm para los agentes de aspersión y de 0,2 mm o aún mayor grueso para los granulados.

Las concentraciones de materia activa en las formas de elaboración sólidas son por lo general de 0,5 a 80%.

A estas mezclas pueden agregarse además aditivos que estabilicen la materia activa y/o materias no iónicas, aniónicas y cationicas, de las corrientes en el comercio, que, por ejemplo, mejoran la adherencia de las materias activas a las plantas y a las partes vegetales (fijadores y adhesivos) y/o aseguran mejor humectabilidad (humectantes) y dispersabilidad (dispersantes).

Los concentrados de materia activa dispersables en agua, o sea los polvos para rociado (povos humectables), pasta y concentrados en emulsión, constituyen agentes que pueden diluirse con agua en cualquier concentración que se desee. Se componen de materia activa, materia de vehículo, eventuales aditivos estabilizadores de la materia activa, sustancias tensioactivas y anti-espumantes, así como, en ocasiones, disolventes. La concentración de materia activa en estos agentes es de 5 a 80%.



316378

- Los polvos para rociado (polvos humectables) y las pastas se obtienen mezclando y moliendo hasta homogeneidad, en dispositivos apropiados, las materias activas con agentes dispersantes y materias vehiculares pulverulentas. En concepto de materias vehiculares entran en consideración, por ejemplo, las citadas en el párrafo que trata de las formas de elaboración sólidas. En muchos casos es ventajoso emplear mezclas de diversas materias vehiculares. En concepto de dispersantes pueden utilizarse sustancias tensioactivas de las corrientes en el comercio.
- 5.
- 10.

Como anticspumantes entran en cuenta, por ejemplo, las siliconas, el "Antifoam A", etc.

- Las materias activas se mezclan, molturan, criban y ciernen de modo que en los polvos para rociado la porción sólida no sobrepase un tamaño de grano de 20 a 40 micras, y en las pastas no sobrepase de 3 micras. Para la preparación de concentrados en emulsión y pastas se emplean dispersantes como los que se han citado en los párrafos anteriores, disolventes orgánicos y agua. En concepto de disolventes entran en consideración, por ejemplo, los siguientes: alcoholes, benceno, xileno, tolueno, sulfóxido de dimetilo, dimetilformamida y fracciones de aceite mineral hirvientes en la escala de 120° a 350°. Los disolventes deben ser prácticamente inodoros, no fitotóxi-
- 15.
- 20.
- 25.

316378



cos, inertes respecto a las materias activas y poco inflamables.

- Por otra parte, los agentes de este invento pueden emplearse en forma de soluciones. Para ello, la materia activa de la fórmula general I, o varias de las materias activas de la fórmula I, se disuelven en disolventes orgánicos apropiados, mezclas de estos disolventes o agua. En calidad de disolventes orgánicos pueden utilizarse hidrocarburos alifáticos y aromáticos, los derivados clorados de éstos y las alquilnaftalinas. solos o en mezcla entre sí. Las soluciones deben contener las materias activas en una gama de concentración de 1 a 20%.
- 5.
- 10.

- A los agentes de este invento que se han descrito pueden agregarse otras materias activas o agentes biocidas. Así, los nuevos agentes pueden contener, aparte de los nuevos compuestos de estaño y cobre, por ejemplo otros insecticidas, fungicidas, bactericidas, fungistáticos, bacteriostáticos o nematocidas, con el fin de ampliar el espectro de acción. Los agentes de este invento pueden contener además abonos para las plantas, hormonas vegetales, etc.
- 15.
- 20.

- Los ejemplos que siguen sirven para explicar los diversos aspectos del invento aquí expuesto. En tanto no se indique expresamente otra cosa, se entiende que "partes" significa partes en peso y que las temperaturas están registradas en grados centígrados.
- 25.

316378



E J E M P L O 1

Se calientan durante 10 horas a 150-170°, bajo atmósfera de nitrógeno, 60 partes de óxido de bis-(tri-n-butil-estañio) y 6,5 partes de ácido bórico. Esto hace que se desprenda agua. Después del enfriamiento, se disuelve la mezcla reaccional en 50 volúmenes de éter de petróleo y se separa, por filtración, la parte insoluble en éter de petróleo. Luego se destila el disolvente y se fracciona el residuo en vacío. Se obtienen 28 partes de borato de bis-(tri-n-butil-estannilo), de punto de ebullición 192-196°/0,001 Torr.

Análisis elemental

15.	$[(C_4H_9)_3SnO]_2B$	Calculado	C 46,55	H 8,79	B 1,085	Sn 38,40
		Hallado:	46,81	8,55	1,08	37,90

Como segunda fracción se obtienen 28 partes de borato de bis-(tri-n-butil-estannilo), de punto de ebullición 230-235°/0,001 Torr.



316378

Análisis elemental

$[(C_4H_9)_3SnO]_2BOH$	Calc.	C 45,05	H 8,67	B 1,66	Sn 37,10
	Hall.	45,18	8,66	1,62	36,90

Estos compuestos se pueden combinar, tal como

5. se explica al final de los ejemplos de preparación, formando agentes de espolvoreo y aspersión, granulados, polvos para rociado, pastas, concentrados en emulsión, soluciones, etc.

EJEMPLO 2

10. Se calientan en reflujo durante 10 horas 78,3 partes de óxido de bis-(tri-n-propil-estafio) y 6 partes de trióxido de boro, en 150 volúmenes de tolueno. Después del enfriamiento, se filtra la mezcla reaccional para apartar el ácido bórico excedente, se destila el disolvente y se fracciona el residuo. Se obtienen, como primera
15. fracción, 56 partes de borato de tris-(tri-n-propil-estafio), de punto de ebullición 174-178°/0,001 Torr.

Análisis elemental

$[(C_3H_7)_3SnO]_3B$	Calc.	C 39,60	H 8,05	B 1,32	Sn 45,01
	Hall.	40,04	7,65	1,29	44,60



316378

Como segunda fracción se obtienen 5 partes de borato de bis-(tri-n-propil-estannilo), de punto de ebullición 184-189°/0,001 Torr.

Análisis elemental

5.	$[(C_3H_7)_3SnO]_2BOH$	Calc.	C 59,15	H 7,79	B 1,94	Sn 42,50
		Hall.	40,14	7,84		41,80

Estos compuestos pueden combinarse, tal como se explica en el final de los ejemplos de preparación, formando agentes de espolvoreo y aspersion, granulados, polvos para rociado, pastas, concentrados en emulsión, soluciones, etc.

Seguidamente se describe la preparación y composición de algunas formas típicas de aplicación de las materias activas biocidas de este invento. Las partes significan aquí partes en peso.

Agentes de espolvoreo

Se mezcla íntimamente 1 parte de borato de bis-(tri-n-butil-estannilo) con 99 partes de talco. Para preparar una mezcla completamente homogénea, se muele este agente de espolvoreo, que contiene 1% de materia activa, en un molino Kolloplex. El producto halla empleo para combatir las cucarachas y las hormigas.



316378

Polvos para rociado

5. a) Se mezclan y se muelen 25 partes de borato de tris-(tri-n-butyl-estannilo) con 5 partes de un éter hexadecilglicólico sulfatado y 2,5 partes de un producto de concentración de naftalina sulfonada y formaldehído, así como 67,5 partes de silicato sódico de aluminio, neutro. El polvo para rociado al 25% así obtenido tiene buena capacidad de suspensión y se distingue por escasa formación de espuma.
10. b) Se mezclan y se muelen 25 partes de borato de tris-(tri-n-propil-estannilo) con 50 partes de éter octil-polyglicólico, con un producto de condensación de alcohol octílico y 8 moles de óxido de estileno, con 2,5 partes de un producto de condensación de naftalina sulfonada y formaldehído, con 25 partes de kiesclgur purificado y con 42,5 partes de caolín. Este polvo para rociado tiene muy buena humectabilidad.

20. Con estos polvos para rociado pueden prepararse, por dilución en agua, suspensiones de cualquier concentración que se desee, las cuales se emplean para combatir los parásitos de las provisiones en los depósitos, almacenes, etc.



316378

Concentración en emulsión

5. a) 25 partes de borato de bis-(tri-n-propil-estannilo) se disuelven en 55 partes de xileno y 20 partes de éter nolitilfenilpoliglicólico con 15 átomos de oxígeno etéreo por término medio. Se obtiene una solución emulsionable, la cual puede diluirse con agua hasta cualquier concentración que se desee.
10. b) Se disuelven 25 partes de borato de bis-(tri-n-butil-estannilo) en 55 partes de destilado de petróleo (gama de ebullición: 160-190°), 15 partes de oleato de éter poliglicólico y 5 partes de un emulgente combinado a base de éter alquilarilpoliglicólico y sal cálcica de un sulfonato de alquilarilo ("Emullat F 140 HFP"; fabricante: Union Chimique Belge, S.A., Bruselas). Se obtiene una solución emulsionable, que puede diluirse hasta cualquier concentración que se desee.
20. c) Se disuelven 25 partes de borato de tris-(tri-n-butil-estannilo) en 55 partes de destilado de petróleo (gama de ebullición: 160-190°), 15 partes de oleato de éter poliglicólico y 5 partes de un emulgente combinado a base de éter alquilaril-poliglicólico y sal cálcica de un sulfonato de alquilarilo ("Emullat F 140 HFP"; fabricante: Unión Chimique Belge S.A., Bruselas). Se obtiene un concentrado en emulsión al 25%, que puede diluirse

316378



con agua hasta cualquier concentración que se desee.

- d) Se mezclan y se disuelven 10 partes de borato de tris-(tri-n-propil-estannilo) con 20 partes de xilono, 20 partes de éster etílico de ácido acético, 30 partes de acetona y 20 partes de éster nonilfenilpolietilenglicólico (8 a 10 átomos de óxido de etileno por molécula). Se obtiene un concentrado en emulsión al 10% que puede diluirse con agua hasta cualquier concentración que se desee.
- 5.
10. Estas emulsiones se utilizan para combatir los parásitos de las provisiones, así como los mosquitos y las moscas, en las viviendas, los corrales, los almacenes, etc.

Agente para aspersión

15. a) Se disuelven 2 partes de borato de tris-(tri-n-butil-estannilo) en 10 partes de xilono y 88 partes de petróleo (de punto de ebullición 220-260°).
- b) Se disuelven 2 partes de borato de tris-(tri-n-propil-estannilo) y 3 partes de sustancia activa de DDT en 95 partes de queroseno.
- 20.

Estas soluciones se rocían con pulverizadores de presión. Las soluciones se emplean para combatir las moscas y los mosquitos en las viviendas, los almacenes



316378

y los mataderos

Fumigantes

5. a) 20 partes de borato de bis-(tri-n-propil-estannilo) se mezclan con 61 partes de aserrín de madera, que previamente se ha impregnado con 18,4 partes de nitrato potásico, y con esta masa se forman pastillas por compresión.

10. b) Se muelen y se mezclan íntimamente 50 partes de borato de bis-(tri-n-butil-estannilo), 22 partes de azúcar, 12 partes de clorato potásico, 2,4 partes de nitrato potásico y 13,6 partes de aserrín de madera. La masa para fumigación se envasa en potes y se provee de una mecha o de un corazón de ignición.

15. Los fumigantes sirven para combatir las moscas y los mosquitos, sobre todo en las viviendas y en los almacenes.

20. A continuación se expone el empleo de las materias activas de este invento en la protección de material orgánico, como géneros textiles, plásticos, madera, papel y aceites.

I. Empleo en el baño de lavado para géneros textiles

a. A un baño de lavado que contiene por litro 1,5 g



316378

- de jabón sódico, se añade la solución en éter monometílico de etilenglicol de una de las materias activas indicadas a continuación (1 parte de materia activa en 20 partes de disolvente). En este baño, que contiene por
5. litro 100 mg de materia activa, se introduce batista de algodón (relación de líquido, 1:20) y se calienta a 40°. Se trata el género textil a esta temperatura durante 20 minutos y a continuación se lo enjuaga por dos veces a
- 40°, durante 3 minutos, con agua de permutita (relación
10. del líquido, 1:20), se lo centrifuga, se lo seca y se lo plancha. Se obtienen géneros textiles estériles, como puede verse por los resultados de las pruebas de examen:

Examen de la acción sobre las bacterias

- Unas muestras redondas, de 20 mm de diámetro
15. cada una, del género textil lavado según el apartado a) y acabado se depositan en placas de agar que se han inoculado previamente con cultivos de 24 horas de edad de *Staphylococcus aureus* SG 511 o con cultivos de 5 días de edad de *Aspergillus niger*. Estas placas de agar se incu-
20. ban a 37° durante 24 horas.

Resultados

Las muestras redondas tratadas con los nuevos boratos no presentan ataque del *Staphylococcus aureus* SG



316378

511 ni del *Aspergillus niger* y se forman sobre el agar, en torno a las muestras, aureolas exentas de bacterias y de hongos.

Materias activas

5. El resultado que se ha expuesto se obtuvo en el examen de los boratos siguientes:
 - borato de bis-(tri-n-butyl-estannilo)
 - borato de tris-(tri-n-butyl-estannilo)
 - borato de tris-(tri-n-propil-estannilo) y
10. borato de bis-(tri-n-propil-estannilo).
 - b. A 25 partes iguales de un baño de lavado que contiene 0,5 g por litro de éter poliglicólico de octilfenilo y 1,7 g por litro de polifosfato sódico, se añaden respectivamente las cantidades, correspondientes a 100 mg de materia activa por litro, de una solución en éter monometílico de etilenglicol de las materias activas que se indican a continuación (1 parte de materia activa en 20 partes de disolvente). En estas preparaciones se levantan recortes de batista de algodón, con una proporción de líquido de 1:20, durante 20 minutos y a 90°, y
20. luego se enjuagan con agua de permutita en la proporción de líquido de 1:20. A continuación se centrifuga, se seca y se plancha.

El examen del género tratado, para comprobar su resistencia contra el ataque de las bacterias y los hongos,



316378

por el método que se ha expuesto en I^a, apartado 2, muestra que el algodón tratado de la manera que se ha descrito antes está exento de bacterias y de hongos. En concepto de materias activas se emplearon los compuestos orgánicos de estaño-horo que se indican a continuación:

5. borato de bis-(tri-n-butil-estannilo)
borato de tris-(tri-n-butil-estannilo)
borato de tris-(tri-n-propil-estannilo) y
borato de bis-(tri-n-propil-estannilo).
10. c. A partes iguales de un baño de lavado que contiene por litro 1,5 g de jabón sódico, se añade una solución en éter monometílico de etilenglicol de una de las materias activas indicadas a continuación (1 parte de materia activa en 20 partes de disolvente), en cantidad tal que la concentración sea de 100 mg de cada materia activa por litro de baño de lavado.
15. En estas preparaciones se lava a 40°, con una proporción de líquido de 1:20, muselina de lana, Se deja el género textil durante 20 minutos a esta temperatura y a continuación se le enjuaga por dos veces, durante tres minutos y a 40°, con agua de permitita en una proporción de líquido de 1:20, se centrifuga y se seca.
- 20.

El examen del género tratado, para comprobar su resistencia al desarrollo de los microorganismos, se efectúa de la manera que se ha indicado en I^a, párrafo 2. El género tratado según el apartado c.) con las materias activas que se reseñan

25.

316378



a continuación se mantuvo libre de *Staphylococcus aureus* SG 511 y de *Aspergillus niger* y se formó en el agar, en torno a las muestras, un halo exento de bacterias y de hongos. En concepto de materias activas se emplearon:

5. borato de bis-(tri-n-butyl-estannilo)
borato de tris-(tri-n-butyl-estannilo)
borato de tris-(tri-n-propil-estannilo) y
borato de bis-(tri-n-propil-estannilo).
- d. Con preparaciones de baño como las del apartado c.,
10. se tratan de la manera descrita en este apartado c. tejidos de fibras cortadas de nilón. El género tratado se examina respecto a la resistencia contra el crecimiento de bacterias y hongos, procediendo según las indicaciones de I a, apartado 2, y resulta estar exento de *Staphylococcus aureus* SG 511 y
15. de *Aspergillus niger*. En el agar, las muestras están rodeadas por una manifiesta zona desprovista de bacterias y de hongos.

Se emplearon las materias activas siguientes:

20. borato de bis-(tri-n-butyl-estannilo)
borato de tris-(tri-n-butyl-estannilo)
borato de tris-(tri-n-propil-estannilo) y
borato de bis-(tri-n-propil-estannilo).

II. Empleo de la limpieza en seco

Unos recortes de batista de algodón se lavan con



316378

un agente para la limpieza en seco que contiene 5 mg de materia activa por litro de tricloroetileno puro. A continuación se exprime entre papel de filtro, con una calandria, el género lavado y luego se lo seca colgado al aire a la temperatura ambiente. El género de algodón ha adquirido un apresto bactericida y fungicida, como puede verse por el resultado del examen de la acción biocida efectuado según I a, apartado 2, con recortes del algodón tratado.

- 5.
10. Las materias activas que se reseñan a continuación dieron en la limpieza en seco según el procedimiento que se ha descrito antes muestras que no presentaban desarrollo de *Staphylococcus aureus* SG 511 ni de *Aspergillus niger* y que formaban sobre el agar un halo exento de bacterias y de hongos.
- 15:

Se emplearon como materias activas:

borato de bis-(tri-n-butil-estannilo)

borato de tris-(tri-n-butil-estannilo)

borato de tris-(tri-n-propil-estannilo) y

20. borato de bis-(tri-n-propil-estannilo)

III. Empleo en los plásticos

a. 200 partes de granulado de poliamida ("Grilon A 25G de la firma Emscor-Werke AG, de Domat-Ems) y 1 parte de materia activa se mezclan previamente en seco en un apa-



316378

- rato mezclador apropiado para ello, durante 10 a 15 minutos, y a continuación se extruyen en una extrusora automática con plastificación previa por tornillo helicoidal, a 260°C, formando placas de 55 x 36 mm y 1 mm de espesor.
5. De estas placas de poliamida se recortan por estampación arandelas de 5 mm de diámetro. El examen de la actividad se efectúa depositando las arandelas en terrenos nutricios de agar que se han inoculado previamente con cultivos de 24 horas de edad de *Staphylococcus aureus* SG 511 o con
10. cultivos de 5 días de edad de *Aspergillus niger*. Se incuban estos terrenos a 37° durante 24 horas. Transcurrido este tiempo, se advierten en torno a las arandelas zonas de inhibición claramente visibles.
- b. 65 partes de cloruro de polivinilo ("Lonza G",
15. de la firma Lonza AG, de Basilea), 35 partes de sebacato de dibutilo y 2 partes de laurato de dibutil-estaño se mezclan previamente con 0,10 partes de materia activa y a continuación se homogeneizan a 160° en la laminadora-mezcladora, durante 10 minutos, y se estiran en láminas
20. de 0,3 mm de espesor. Para material de comparación, se preparan del mismo modo láminas sin adición de materia activa. De las láminas hechas, que a simple vista no se diferencian entre sí, se recortan arandelas de 20 mm de diámetro. Estas arandelas se depositan en cajas de Petri
25. que contienen agar, el cual se ha inoculado previamente

316378



con cultivos de 24 horas de edad de *Staphylococcus* SG 511 o con cultivos de 5 días de edad de *Aspergillus niger*. Las cubetas de agar se incuban luego a 37° durante 24 horas. Transcurrido este tiempo, se observan zonas de inhibición manifiestas.

5. A 200 g de solución para hilar viscosa que contiene 9,0% de celulosa se añadió 0,8% de materia activa (respecto al peso de la celulosa), en forma de una solución en solución generatriz al 6% de hidróxido sódico. Para preparar la solución generatriz, se dispersa la materia activa, en proporción de 1:12, en lejía acuosa de sosa cáustica al 6%. Durante 20 minutos se mezcla íntimamente la adición con la solución de viscosa y a continuación se desairea la solución de viscosa. Luego se preparan, según método conocido, películas de viscosa, que a continuación se lavan, se desulfuran y se secan. De las películas de viscosa se recortan arandelas de 20 mm de diámetro, las cuales se depositan en terrenos nutritivos de agar que se han inoculado previamente con cultivos de 24 horas de edad de *Staphylococcus aureus* SG 511 o cultivos de 5 días de edad de *Aspergillus niger*. Las placas de agar se incuban a 37° durante 24 horas. Después de la incubación, pueden observarse en las arandelas zonas de inhibición.

25. Como materias activas se emplearon: borato de



316378

bis-(tri-n-butyl-estannilo) y borato de bis-(tri-n-propil-estannilo).

IV. Empleo en colores de meliloto

- A un caldo de melitoto, constituido por 50 partes de polvo de melitoto y 45 partes de agua, se añaden después de la dispersión 5 cc de una solución al 2% de materia activa, a fin de obtener un caldo de melitoto extendible con 1,0% de materia activa. Sobre arandelas de papel de filtro de la calidad "Whatman nº 3 MM", de 40 mm de diámetro, se aplican por una sola cara 200 mg, para cada una, del color de melitoto preparado antes. Las arandelas de papel, una vez secas, se depositan en cajas de Petri, sobre terrones nutricios de agar inoculados. Para la inoculación se emplearon los siguientes organismos de ensayo:
- 5. *Paecyomyces varioti*
 - 10. *Penicillium cyclopium*
 - 15. *Alternaria tenuis*
 - Metarrhizium glutinosum*
 - 20. *Chaetomium globosum*
 - Aspergillus oryzae*
 - Aspergillus niger*

A continuación se incuban las cubetas a 28° durante 7 días. Luego se miden las zonas exentas de hongos en



316378

torno a los papeles de filtro. Las cubetas con arandelas que contenian materia activa mostraron halos exentos de hongos, claramente visibles, mientras que la muestra en blanco mostro una vegetación fungosa que recubria toda la cubeta.

5.

Se emplearon las materias activas siguientes:

borato de bis-(tri-n-butil-estannilo)

borato de tris-(tri-n-butil-estannilo)

borato de tris-(tri-n-propil-estannilo) y

10.

borato de bis-(tri-n-propil-estannilo).

V. Empleo en colores de dispersión

Se emplea un color de dispersión con pigmento blanco, preparado a base de acetato de polivinilo copolímero como aglutinante y que contiene alrededor de 50% de materia sólida. Con la materia activa y dimetilformamida/éter monometílico de etilenglicol (1:1) se prepara una solución al 5%. Se deslíe esta solución en el color de dispersión, de tal modo que el color extensible contenga 0,1% de materia activa, y 200 mg del color de dispersión se extienden uniformemente sobre arandelas de papel de filtro de la calidad "whatmen nº 3 MM", de 40 mm de diámetro.

15.

20.

Las arandelas de papel de filtro, secas, se depositan en cajas de Petri que contienen 20 cc de agar-maltosa de Sabouraud, inoculado. Para la inoculación del agar se emplearon los organismos de ensayos siguientes:

25.



316378

1. Paecylomyces varioti
2. Penicillium tenuis
3. Metarrhizium glutinosum
5. Chaetomium globosum
5. 6. Aspergillus oryzae
7. Aspergillus niger

Para la preparación de los colores de dispersión antes descritos se emplearon las materias activas siguientes:

10. borato de bis-(tri-n-butyl-estannilo)
- borato de tris-(tri-n-butyl-estannilo)
- borato de tris-(tri-n-propil-estannilo) y
- borato de bis-(tri-n-propil-estannilo).

15. Al cabo de 7 días de incubación a 28°, en todas las cubetas con arandelas dotadas de materia activa resultaban muy claramente visibles halos exentos de hongos, mientras que la muestra en blanco mostraba una vegetación fungosa uniforme.

VI. Empleo en aceite de corte.

20. A un aceite de corte emulsionable se añade 1% de una materia activa de este invento. Si a causa de ello se producen dificultades de solubilidad, antes de la mezcla se disuelve la materia activa en metilcellosolve, en la proporción 1:1. Este concentrado de aceite se diluye con



316378

- agua destilada en la proporción 1:10, de modo que la emulsión originada presente una concentración de 1000 ppm. 500 cc de esta emulsión se esterilizan en la autoclave mediante calentamiento a 120° durante 15 minutos.
5. Después de comprobar la esterilidad de la emulsión, se la transvasa a recipientes de vidrio airtables. Se efectúa la misma disposición de ensayo con aceite de corte al que no se ha añadido ninguna materia activa. Por las emulsiones se hace pasar aire con regularidad durante 7 días, valiéndose de la bomba de chorro de agua. Al cabo de los 7 días, se toma de cada emulsión una muestra de 1 g aproximadamente y se la diluye con solución fisiológica de sal común en la proporción 1:1 y 1:100. 0,5 cc de cada una de estas muestras diluidas se mezclan con 15 cc de agar nutritivo esteril, fundido, y se vierten en cajas de Petri. Después de incubar las cubetas a 37° durante 48 horas, se cuentan las colonias. Luego se inoculan las capas de agar con 2,5 cc, para cada una, de una mezcla de suspensión ^{filtrada} tórrea/(proporción tierra:agua = 1:2) y emulsión putrefacta de aceite de corte (1:1). Se vuelven a airear las cubetas y, al cabo de 24 horas y de 7 días, se toma de cada una 1 g de las emulsiones infectadas y se la diluye en la proporción 1:1 y respectivamente 1:100 con solución fisiológica de sal común. 0,5 cc de esta dilución se mezclan con 15 cc de agar nutritivo fundido, es-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

316378



téril, se vierten en cubetas de Petri y se incuban a 37° durante 48 horas. Luego se recuentan las colonias en las cubetas. Los resultados obtenidos están compendiados en la tabla que sigue:

5. Concentración de las emulsiones, en 1000 ppm	sin inocular 7 días		inoculación con suspensión tórrea + aceite infectado			
	1:1	1:100	1 día		7 días	
			1:1	1:100	1:1	1:100
10. borato de bis-(tri-n-butil- -estannilo)	0	0	218 308	3 21	8100 9000	216 250
control en blanco	>100000	>100000	>100000	>100000	>100000	>100000
15. control en agua	0		0		0	
control en terreno nutritivo	0		0		0	

20. VII. Demostración de la acción insecticida

a) Acción de envenenamiento por contacto

Para comprobar la acción insecticida de envenenamiento por contacto, se disuelven las materias activas en acetona, se depositan en cubetas de Petri y se evapora

25. el disolvente, Al cabo de 1 hora aproximadamente se



316378

pueblan las cubetas de Petri con los insectos de ensayo. En la tabla se indica el tiempo (en minutos (') y horas (h)) en que todos los insectos de ensayo (100%) quedan incapacitados para moverse o respectivamente adoptan la posición dorsal.

5.

	Substancia activa	Insectos de ensayo	
10.		<u>Cínifas</u> <u>Aedes aegypti</u> dosificación 1 mg de materia activa por pro- beta	Gorgojo de la ha- chuela <u>Bruchidus</u> <u>obtectus</u> ; dosificación 1 mg de ma- teria activa por probeta
15.	borato de tris-(tri-n-butil- estannilo)	26'	5 ^h
	borato de tris-(tri-n-pro- pilestannilo)	3'	20'

20.

b) Acción de envenenamiento por ingestión con orugas de efestia

La acción insecticida de envenenamiento por ingestión se determina en orugas de efestia de la manera siguiente: 10 g de copos de avena se empapan con una solución



316378

- acetónica de 0,1 g de materia activa. Se evapora la acetona y al cabo de varias horas se pueblan los copos de avena con 10 orugas de efestia en el tercer estadio de desarrollo, por muestra. Después de un período de permanencia de 6 días a temperatura de 24°C y con una humedad relativa del aire de 40 a 60%, se determina la mortalidad porcentual de orugas.
- 5.

10.

Materia activa	Orugas de efestia
borato de bis-(tri-n-butilestannilo)	100%
borato de tris-(tri-n-butilestannilo)	100%
borato de tris-(tri-n-propilestannilo)	100%

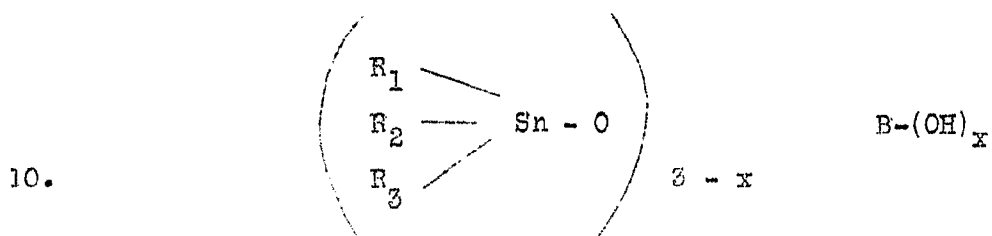


316378

NOTA

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza 10505/64 del 12 de Agosto de 1964.

5. 1. Procedimiento para la preparación de nuevos compuestos orgánicos de estaño y boro, de la fórmula general I

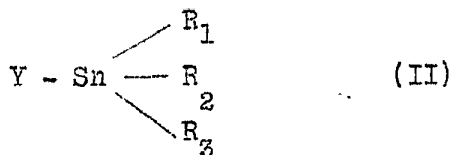


en la que

15. R_1, R_2 y R_3 significan cada uno un radical alquílico con 1 a 4 átomos de carbono y x significa el número 0 o 1, caracterizado por hacerse reaccionar un compuesto organoestánico de la fórmula general II



316378



5. en la que R_1 , R_2 y R_3 tienen el significado expuesto arriba o representa un radical dissociable como anión, con ácido bórico o con un derivado reactivo del ácido bórico.

2. Procedimiento para la preparación de nuevos compuestos orgánicos de estaño y boro.

- Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de treinta y cuatro hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.
- 15.

Barcelona, para Madrid a 10 de Agosto de 1965

p.a.

JAIME ISERN
E. P.
Joan

Firmado: JOSE RODRIGUEZ