



282648

**MEMORIA DESCRIPTIVA**  
que se acompaña a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años en España, por "METODO DE REDUC-  
CION DE LA FITOTOXICIDAD DE ETILENOBISDI TIOCARBAMA-  
TO DE MANGANESO Y DE COMPOSICIONES FUNGICIDAS".

a favor de

E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

domiciliado en Wilmington 98 (Delaware), EE.UU.

INVENTOR: Chris B. Langinbuhl, de nacionalidad estadouni-  
dense.



28263

Esta invención se relaciona con la reducción de fitotoxicidad de composiciones fungicidas que contienen etilenobisditiocarbamato de manganeso, estando más particularmente dirigida hacia la reducción de fitotoxicidad de estas composiciones por la adición de pequeñas cantidades de sales de zinc o cadmio solubles en agua.

De acuerdo con esta invención, la fitotoxicidad del etilenobisditiocarbamato de manganeso, comúnmente denominado "maneb", pueda reducirse notablemente poniéndolo en contacto con iones de zinc o cadmio.

De las sales solubles en agua, se ha observado que los sulfatos, haluros, nitratos, acetatos, formatos y lactatos son muy eficaces; de éstos, los sulfatos, cloruros, bromuros y acetatos son preferidos, especialmente el sulfato de zinc.

La cantidad precisa de iones de zinc o cadmio necesarios para conseguir la deseada reducción de fitotoxicidad dependerá, naturalmente, de la cantidad de "maneb" (etilenobisditiocarbamato de manganeso) presente en la composición y el uso que se pretenda dar a ésta. Sin embargo, en general será suficiente una concentración del 0,25 al 5% molar, basado en la cantidad de etilenobisditiocarbamato de manganeso presente.

El maneb o etilenobisditiocarbamato de manganeso y las sales de zinc o cadmio solubles en agua pueden agruparse de cualquier manera conveniente. Por ejemplo, una composición fungicida seca que contenga etilenobisditiocarbamato de manganeso puede mezclarse con sales secas de zinc o cadmio solubles en agua.

Como variante, los iones de zinc o cadmio pueden ponerse en contacto con el etilenobisditiocarbamato de manganeso durante su fabricación disolviendo las sales en la mezcla acuosa de aquél, en el agua de lavado de la masa de filtro del mismo o en dicha masa húmeda. Cuando se introduce de esta manera, no pueden separarse prácticamente



todos los iones del etilenobisditiocarbamato de manganeso mediante subsiguiente lavado.

5 La efectiva estructura física de la composición etilenobisditiocarbamato de manganeso - ion de zinc o cadmio es desconocida. Sin embargo, de acuerdo con la mejor información disponible, se supone que los iones de zinc o cadmio son isomórficamente introducidos por sustitución en la estructura cristalina del etilenobisditiocarbamato de manganeso, fijados sobre la superficie de la molécula de éste de alguna manera o reaccionan con una fracción fitotóxica del mismo enlazándose a ella. Se pretende que esta invención abarque estas composiciones, cualquiera que sea su estructura.

10

Este etilenobisditiocarbamato de manganeso "inofensivo" puede formularse en composiciones fungicidas empleando coadyuvantes y diluentes agrícolas. Tales coadyuvantes y diluentes, y los métodos de preparación de composiciones fungicidas de etilenobisditiocarbamato de manganeso con ellos, se exponen en la patente estadounidense No. 2504404 de Albert Flemer. Las porciones de dicha patente que explican los coadyuvantes, diluentes y métodos de formulación se hallan incorporadas en esta solicitud por referencia. El etilenobisditiocarbamato de manganeso "inofensivo" constituye del 5 al 95% de tales composiciones.

15

20

En la formulación de composiciones fungicidas que contienen etilenobisditiocarbamato de manganeso "inofensivo", debe evitarse el uso de coadyuvantes o diluentes que enlacen químicamente iones de zinc o cadmio. La razón de ello es evidente.

25 Se ha descubierto también que la estabilidad de las composiciones fungicidas que contienen etilenobisditiocarbamato de manganeso "inofensivo" puede acentuarse grandemente mediante la adición del 0,25 al 5% en peso de paraformaldehído. Los detalles relacionados con este fenómeno de estabilidad se exponen en la solicitud de patente del mismo solicitante, presentada este mismo día con número 282.649. Aná-

30



logamente, la estabilidad de las composiciones de etilenobisditiocarbamato de manganeso "inofensivas" puede acentuarse mediante la adición de exametilenotetramina, como se expone en la patente estadounidense No. 2.974.156. Una preferida composición fungicida de acuerdo con esta invención incluirá también por consiguiente una cantidad estabilizadora de paraformaldehído o exametilenotetramina.

Las composiciones fungicidas en las que el etilenobisditiocarbamato de manganeso ha sido revestido de un carácter "inofensivo" con iones de zinc o cadmio, y las composiciones que han sido estabilizadas mediante la adición de paraformaldehído o exametilenotetramina, pueden usarse como equivalentes plenos de las composiciones fungicidas expuestas y reivindicadas en la patente estadounidense N° 2.504.404 de Flenner. La adición de iones de cadmio, iones de zinc, junto con paraformaldehído o exametilenotetramina no estropea la efectividad fungicida de las composiciones.

Debe advertirse que cuando se usan iones de cadmio para reducir la fitotoxicidad del etilenobisditiocarbamato de manganeso, la composición no debe usarse en cosechas que se destinan a su consumo humano, debido a su toxicidad. Los iones de zinc son por consiguiente preferidos.

Los siguientes ejemplos se ofrecen con la finalidad de facilitar la comprensión de la invención y su puesta en práctica.

Ejemplo 1

Se mezcló íntimamente etilenobisditiocarbamato de manganeso seco con un 2% en peso de monohidrato de sulfato de zinc. La mezcla fué removida y luego molida en un molino de martillo a elevada velocidad.

Esta mezcla fué aplicada a plantas jóvenes de tomate en forma de pasta acuosa conteniendo 6 libras del producto mezclado por cien galones.

282648



Se observó una notable reducción de fitotoxicidad, con comparación con las plantas de tomate que habían sido pulverizadas con una pasta acuosa de 6 libras (2.718 kg) de etilenobisditiocarbamato de manganeso en 100 galones (378 litros) de agua. No hubo diferencia observable entre la composición que contenía el sulfato de zinc y la que no lo contenía, en lo que se refería a la actividad fungicida.

#### Ejemplo 2

Se preparó etilenobisditiocarbamato de manganeso añadiendo una solución acuosa de sulfato de manganeso a una solución acuosa de etilenobisditiocarbamato disódico. El resultante precipitado fué separado por filtración y luego lavado con una solución acuosa al 2% de sulfato de zinc. Luego se secó el precipitado en una corriente de aire caliente.

Una prueba de este material, realizada de igual manera que en el Ejemplo 1, mostró una notable reducción de fitotoxicidad en comparación con el etilenobisditiocarbamato no tratado así, si bien la actividad fungicida de los dos materiales fué sustancialmente la misma.

#### Ejemplo 3

Se mezclaron íntimamente etilenobisditiocarbamato de manganeso seco y un 2% de cloruro de cadmio, en peso, y luego se pulverizaron en un molino de martillo.

Esta mezcla fué aplicada a plantas jóvenes de tomate en forma de pasta acuosa, tal como se describe en el Ejemplo 1.

Se observó una marcada reducción de fitotoxicidad, con poco o ningún cambio en la eficacia fungicida del etilenobisditiocarbamato de manganeso.

#### Ejemplo 4

Se preparó etilenobisditiocarbamato de manganeso como se describe en el Ejemplo 2, con la excepción de que el precipitado fué lavado con una solución acuosa al 2% de cloruro de zinc y luego secado

282648



en una corriente de aire caliente.

Los resultados obtenidos con esta composición en plantas de tomate fueron similares a los obtenidos con la composición descrita en el Ejemplo 2: una notable disminución en la fitotoxicidad, con poco o ningún cambio en la actividad fungicida.

Ejemplo 5

Se preparó una composición fungicida de acuerdo con la siguiente fórmula:

Etilenobisditiocarbamato de manganeso	96,25%
Paraformaldehído	1,00%
Sulfato de zinc	1,00%
Lignosulfonato sódico	1,00%
Agente humectante de alquilnaftaleno sódico	0,50%
Metilcelulosa	0,25%

Estos ingredientes fueron mezclados, removidos y luego molidos en un molino de martillo.

Esta formulación fué evaluada de la manera descrita en el Ejemplo 1. Se observó que era menos fitotóxica que composiciones similares carentes de sulfato de zinc y más estable que tales composiciones carentes de formaldehído, teniendo sin embargo el mismo orden de actividad fungicida.

Ejemplo 6

Se preparó una composición fungicida similar a la del Ejemplo 5, empleando un 2% de exametilenotetramina en lugar del paraformaldehído y un 2% de acetato de zinc en lugar del sulfato de zinc.

La composición era menos fitotóxica y más estable que tales composiciones carentes de estos ingredientes.

REIVINDICACIONES

En resumen, la Patente de Invención que se solicita, recaerá sobre las siguientes reivindicaciones:

282648



5 1. Método de reducción de la fitotóxicidad de etilenobisditiocarbamato de manganeso y de composiciones fungicidas que contienen etilenobisditiocarbamato de manganeso, cuyo método comprende la puesta en contacto del etilenobisditiocarbamato de manganeso y de las citadas composiciones fungicidas con un ion seleccionado del grupo consistente de iones de zinc y de cadmio.

10 2. Método según la reivindicación 1 en el que el etilenobisditiocarbamato de manganeso y las composiciones fungicidas citadas se ponen en contacto con un compuesto seleccionado del grupo consistente de sales de zinc y sales de cadmio.

3. Método según la reivindicación 2 en el que el compuesto es seleccionado del grupo consistente de sales de zinc y sales de cadmio solubles en agua.

15 4. Método según las reivindicaciones 2 o 3 en el que el compuesto está presente en una cantidad que oscila entre 0,25 a 5 moles por cien, basada en el etilenobisditiocarbamato de manganeso presente.

5. Método según las reivindicaciones 1, 2, 3 o 4 en el que la composición fungicida comprende del 5 al 95%, en peso, de etilenobisditiocarbamato de manganeso.

20 6. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en el que la composición fungicida comprende un vehículo inerte.

7. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en el que la composición fungicida comprende una cantidad estabilizadora de paraformaldehído.

25 8. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en el que la composición fungicida comprende una cantidad estabilizadora de hexametenotetramina.

30 9. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 7 u 8 en el que el paraformaldehído o la hexametenotetramina está presente en una cantidad que oscila entre el 0,25 al 5% en peso.

282648



10. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "METODO DE REDUCCION DE LA FITOTOXICIDAD DE ETILENOBISDITIOCARBAMATO DE MANGANESO Y DE COMPOSICIONES FUNGICIDAS."

Todo conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de ocho páginas escritas a máquina.

Madrid, 20 de Noviembre 1962

ALFONSO UNGRIA  
D.P.