

282 749



282 749

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de una

.....
PATENTE DE INVENCION
.....

por VEINTE años en España, por "METODO PARA ESTA

BILIZAR ETILENOBISDITIOCARBAMATO DE MANGANESO, ETI

LENOBISDITIOCARBAMATO DE ZINC Y COMPOSICIONES FUN-

GICIDAS DE LOS MISMOS"
.....

a favor de

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
.....

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

Inventor: John M. Harris, de nacionalidad estadouni-
dense.

282 649



Esta invención se relaciona con la estabilización de composiciones fungicidas que contienen etilenobisditiocarbamato de mangaseo o de zinc como ingrediente fungicida activo, y más particularmente con un método para lograr tal estabilización.

5 El uso de etilenobisditiocarbamato de manganeso como fungicida, así como las composiciones fungicidas que contienen este compuesto, son conocidos. Véase, por ejemplo, la patente estadounidense No. 2.504.404 de Flenner, emitida el 18 de abril de 1950, cuya entera exposición se incorpora aquí por referencia.

10 Análogamente, el uso de etilenobisditiocarbamato de zinc como fungicida, y las composiciones fungicidas que contienen este compuesto son también conocidos. Véase, por ejemplo, la patente estadounidense No. 2.317.765 de Hester, emitida el 27 de abril de 1943 y la Reemisión No. 23.742, del 24 de noviembre de 1953, cuya entera exposición se incorpora aquí por referencia.

15 Es sabido también que el etilenobisditiocarbamato de manganeso o de zinc, así como las composiciones fungicidas que contienen cualquiera de estos compuestos, se caracterizan por una estabilidad no completa. El ingrediente fungicida activo puede descomponerse, especialmente cuando se almacena durante prolongados períodos de tiempo o cuando se somete a los efectos de un tiempo cálido o a almacenamiento a elevadas temperaturas. Esta inestabilidad puede tener por resultado un olor inconveniente, decoloración de la composición, disminución de la eficacia fungicida, etc.

20 De acuerdo con la presente invención, el etilenobisditiocarbamato de manganeso o de zinc y las composiciones fungicidas que contienen cualquiera de estos compuestos, son estabilizados contra la descomposición incluyendo con el etilenobisditiocarbamato o con las composiciones fungicidas que lo contengan, una cantidad estabilizadora de paraformaldehído.

25

30

2826-9



5 Se comprenderá que incluso una cantidad pequeñísima de paraformaldehído ejercerá cierto efecto estabilizador sobre el compuesto de ditiocarbamato. Ordinariamente, el paraformaldehído se usará en una cantidad comprendida entre el 0,2 y el 5,0 % aproximadamente, en peso - basado en el peso total de la composición. Preferiblemente, se usará del 0,5 al 2,0 %. El uso de un nivel excesivamente elevado de paraformaldehído puede resolver el problema de la estabilidad, pero introduce otro problema diferente, ya que el olor a paraformaldehído se hace bastante fuerte a elevados niveles.

10 Los ingredientes convencionales de las composiciones fungicidas, tales como los expuestos en las citadas patentes de Flenner y Hester, pueden hallarse naturalmente presentes en las composiciones estabilizadas de esta invención. El paraformaldehído puede mezclarse con estos otros componentes mediante simple mezclado, como se comprenderá fácilmente en el arte.

15 Una ventaja de esta invención es la de que puede usarse paraformaldehído comercialmente asequible con excelentes resultados. Puede emplearse cualquiera de las formas comercialmente obtenibles, tales como en polvo, escamas y gránulos, así como otras formas sólidas o líquidas.

20 El paraformaldehído puede mezclarse con el etilenobisditiocarbamato de manganeso o zino durante la preparación del fungicida. Es preferible mezclar el paraformaldehído con los otros ingredientes de la formulación durante la preparación de ésta última.

25 Entre los otros componentes de una composición fungicida de acuerdo con esta invención, pueden mencionarse los de las citadas patentes de Flenner y Hester, aquí incorporados por referencia. Los componentes adecuados incluyen sólidos finamente divididos, un agente humectante, dispersante o emulsionador, así como otros agentes fungicidas y bactericidas o tóxicos para insectos.

30

282649

15 FEB



5 Como en las composiciones reveladas, respectivamente, por Flenner y Hester, la formulación puede ser convenientemente una composición dispersable en agua que contenga del 60 al 95 % en peso de etilenobisditiocarbamato de manganeso o de zinc como ingrediente activo, del 0,2 al 5 % en peso de paraformaldehído, siendo el resto un polvo sólido dispersable en agua, finamente dividido, libremente flúido y químicamente inerte, junto con un agente humectante o dispersante, de modo que la formulación sea fácilmente dispersada o suspendida en agua para su aplicación fungicida.

10 También se obtienen ventajosos resultados con composiciones que comprenden al etilenobisditiocarbamato de manganeso o de zinc en una cantidad típica del 2 al 15 % aproximadamente, siendo el resto un diluyente en polvo tal como arcillas, talco y similares. Tales composiciones en polvo son estabilizadas con paraformaldehído de acuerdo con la presente invención. Aunque un 0,25 % aproximadamente es una cantidad preferida de paraformaldehído, pueden usarse cantidades menores, por ejemplo del 0,1 al 0,25 %, basado en la composición total. Tales cantidades menores pueden usarse particularmente cuando una composición fungicida relativamente concentrada conteniendo por ejemplo el 80 % del ditiocarbamato y el 2 % del paraformaldehído, se mezcla con diluyente adicional para formar el polvo.

20 En un aspecto separado, se ha descubierto que la fitotoxicidad del etilenobisditiocarbamato de manganeso puede reducirse incluyendo en las composiciones fungicidas a base del mismo una pequeña cantidad de iones de zinc o cadmio solubles en agua. Estos iones metálicos pueden introducirse convenientemente como sales solubles en agua, tales como sulfato, cloruro, yoduro, bromuro, nitrato y acetato, obteniéndose la reducción en la fitotoxicidad mediante la presencia del 0,25 al 5 % molar de ion metálico por molécula-gramo de etilenobisditiocarbamato de manganeso. Este descubrimiento se expone con mayor detalle y

5

10

15

20

25

30

282649



se reivindica en la solicitud de patente del mismo solicitante presenta este mismo día con número inmediato al de la presente solicitud y titulada "Composición Fungicida". Se comprenderá por consiguiente que una preferida composición fungicida de utilidad particularmente notable, caracterizada por una excelente estabilidad y baja fitotoxicidad, comprende etilenobisditiocarbamato de manganeso como ingrediente fungicida activo, paraformaldehído como estabilizador, así como iones de zinc o cadmio solubles en agua para la reducción de la fitotoxicidad.

Esta invención será mejor comprendida con referencia a los siguientes ejemplos ilustrativos:

Ejemplo I

Un preparado de etilenobisditiocarbamato de manganeso se mezcla en seco con un 3 % en peso de paraformaldehído. Esta formulación, al someterse a una prueba de estabilidad ante almacenamiento acelerado, resulta de una notable estabilidad durante prolongados períodos de tiempo. Cuando se dispersa esta composición en agua en cantidad de 1 a 2 libras por cien galones de agua (453 a 906 g por 378 litros) y se aplica como pulverización a plantas de tomate, resulta ser muy eficaz en el control del añublo incipiente (*Alternaria solani*) y el añublo tardío (*Phytophthora infestans*).

Ejemplo II

Se mezcla en seco etilenobisditiocarbamato de manganeso con un 1 % en peso de paraformaldehído, un 1,5 % en peso de éter metílico de celulosa ("Methocel" 15), un 1 % en peso de lignín-sulfonato sódico y un 0,5 % en peso de un sulfonato alquilnaftaleno sódico ("Alkanol B"). Esta formulación es molida y sometida a una prueba de estabilidad ante almacenamiento acelerado, Resulta ser notablemente estable durante prolongados períodos de tiempo. Esta formulación es muy eficaz como fungicida al ensayarse, incluso después de un prolongado período de tiempo, sobre plantas de tomate de la manera descrita en el Ejemplo I.

282648:15FF



Ejemplo III

5. Se mezcla en seco etilenobisditiocarbamato de manganeso con un 1 % en peso de paraformaldehído, un 1,25 % en peso de sulfato de zinc monohidrato, un 0,25 % en peso de éter metílico de celulosa, un 1 % en peso de lignín-sulfonato sódico y un 0,5 % en peso de sulfonato alquil naftaleno sódico. La composición es molida y luego sometida a prueba de estabilidad ante almacenamiento acelerado. Se observa una notable estabilidad en ella durante prolongados períodos de tiempo. Esta composición es muy eficaz como agente fungicida al probarse, aún después de un prolongado período de tiempo, sobre plantas de tomate de la manera descrita en el Ejemplo 1.

Ejemplo IV

15. Se lava una muestra de etilenobisditiocarbamato de manganeso con una solución al 2 % de paraformaldehído en agua. Después de secarse, el ditiocarbamato, que contiene aproximadamente el 0,75 % en peso de paraformaldehído, es mezclado en seco y molido como en el Ejemplo 2. La prueba de estabilización y de poder fungicida, efectuadas como en dicho Ejemplo, da unos resultados igualmente excelentes.

Ejemplo V

20. Se mezcla etilenobisditiocarbamato de zinc con un 5 % en peso de paraformaldehído y la resultante composición es comparada con una porción de la muestra original sin paraformaldehído en una prueba de estabilidad ante almacenamiento acelerado y a elevada temperatura. Después de tres semanas de almacenamiento, se observa que un 47 % del compuesto de zinc original presente en la muestra sin paraformaldehído se ha descompuesto, mientras que sólo un 16 % del compuesto de zinc en la muestra con paraformaldehído se ha descompuesto. La composición de esta invención continúa siendo satisfactoria en cuanto a eficacia fungicida.

Ejemplo VI

30. Se repite el Ejemplo 5 con la adición del 1 % en peso de éter me

28264915



tífico de celulosa a la composición, con unos resultados análogamente satisfactorios en grado notable.

Los anteriores ejemplos pueden repetirse empleando diferentes cantidades de los componentes esenciales dentro del ámbito de la invención, así como otros coadyuvantes, vehículos agentes acondicionadores, etc., con resultados igualmente satisfactorios, como fácilmente se comprenderá. Los ejemplos no tienen otra finalidad que la de ser ilustrativos de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Método para estabilizar etilenobisditiocarbamato de manganeso, etilenobisditiocarbamato de zinc y composiciones fungicidas de los mismos que comprende la puesta en contacto de los citados compuestos con una cantidad estabilizadora de paraformaldehído.

2. El método de la reivindicación 1 en el que la composición fungicida comprende del 60 al 95 % en peso de etilenobisditiocarbamato de manganeso.

3. El método de la reivindicación 1 en el que la composición fungicida comprende del 60 al 95 % en peso de etilenobisditiocarbamato de zinc.

4. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en el que el paraformaldehído está presente en una cantidad del 2 al 5 % en peso, basada en el peso total de la composición fungicida.

5. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en el que el paraformaldehído se mezcla en seco con el etilenobisditiocarbamato de manganeso o de zinc o con la composición fungicida que comprende sales de manganeso o de zinc del ácido etilenobisditiocarbámico.

6. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la composición fungicida comprende un vehículo inerte.

7. El método de la reivindicación 7 en el que el vehículo iner-

282 649

15F



te comprende un polvo sólido dispersable en agua.

8. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "METODO PARA ESTABILIZAR ETILENOBISDITIOCARBAMATO DE MANGANESO, ETILENOBISDITIOCARBAMATO DE ZINC Y COMPOSICIONES FUNGICIDAS DE LOS MISMOS".

5

Todo tal y como se reivindica en la presente memoria, que consta de ocho páginas escritas a máquina.

Madrid, 20 de Noviembre de 1962

ALFONSO UNGRIA

p.p. *Red*

10