

15 ABR. 1964

F.- 26.229



296391

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

PATENTE D E INVENCIÓN

formulada el 13 de febrero de 1.964, con el Núm. 296.391

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de SIPCAL SOC. IT. PRODOTTI CHIMICI E PER L'AGRI-
CULTURA S. p. A., entidad italiana, establecida en Via
Vigna 6, Milan, Italia, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN COMPUESTO DE
ACCION ALTAMENTE ANTICRIPTOGAMICA."

=====

La presente invención se refiere a compuestos anti-
criptogámicos. Más en particular, concierne a un procedi-
miento para la preparación de un compuesto anticriptogá-
mico que tiene una potente actividad biológica, y al com-
puesto obtenido mediante dicho procedimiento.

Sabido es que en estos años se han introducido, con
notable éxito en la práctica de la lucha anticriptogámica,
en sustitución de las sales de cobre, diversos derivados
del ácido ditiocarbámico. Tales derivados, que tienen como



núcleo químico fundamental el grupo RCSH , se vienen empleando en forma de sales o de derivados de oxidación de la función SH . Entre los productos que han logrado mayor éxito se citan las sales de cinc, hierro, manganeso y sodio con ácidos etilenbisditiocarbámico, dimetilditiocarbámico, monometilditiocarbámico, y el tetrametiltiuren disulfuro que se obtiene por medio de una reacción oxidante sobre el ácido dimetiltiocarbámico. Estos diversos compuestos tienen distintas actividades biológicas sobre diversos hongos, por lo cual, en su uso práctico, poseen indicaciones bien precisas para su empleo. El diferente comportamiento de los compuestos está relacionado con la naturaleza química de la amina de partida empleada para preparar el ácido ditiocarbámico, del metal que forma la sal, en su caso, y de los procedimientos de posible oxidación del grupo SH . Además, su actividad anticriptogénica vienen relacionada también con las estructuras complejas que tales sustancias pueden adoptar, y con algunos productos de transformación de los cuales no se conoce todavía el mecanismo ni la naturaleza, que por otra parte van estrechamente ligados a los elementos que componen la molécula. Entre estos ditiocarbamatos han alcanzado un particular éxito el etilenbisditiocarbamato de cinc y el metilditiocarbamato de cinc, conocidos ya universalmente bajo las denominaciones comerciales de Zineb y Ziram, respectivamente. Dichos compuestos se preparan con arreglo a un plan general de síntesis, haciendo reaccionar la etilendiamina o dimetilamina, en ambiente alcalino por amoníaco, o por hidrato sódico o potasio, con sulfuro de carbono, y precipitando de la sal alcalina soluble la sal



de cinc correspondiente insoluble, por mezcla con una solución de una sal de cinc soluble (por lo general, sulfato o cloruro). Estas sales de cinc, separadas u desecadas, constituyen los correspondientes productos comerciales.

5

Según la presente invención, se produce un compuesto anticriptogámico de fuerte actividad biológica efectuando la precipitación de una solución que contiene una mezcla de dos sales solubles alcalinas, respectivamente del ácido etilenbisditiocarbámico y del ácido dimetilditiocarbámico, con una sal soluble de un metal polivalente, en particular de cinc, hierro o manganeso. Con este procedimiento se obtiene una sal cuyo comportamiento químico y biológico es notalblemente diferente del de los componentes químicos simples obtenidos precipitando respectivamente las soluciones que contienen una sola de dichas sales orgánicas: por ejemplo, sólo etilendiamina o solo dimetilamina. Esta sal se obtienen en proporciones que varían según el porcentaje de los componentes de la mezcla a precipitar, y presenta una actividad anticriptogámica sorprendentemente elevada.

10

15

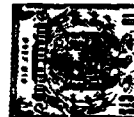
20

Las experiencias realizadas han podido demostrar que los resultados más interesantes se alcanzan cuando se hace reaccionar sobre una sal solubles de cinc, hierro o manganeso, una solución en la cual la relación entre las dos sales alcalinas citadas corresponde a 21 partes de dimetilditiocarbámico por 79 partes de etilenbisditiocarbamato.

25

El compuesto obtenidomse distingue netamente de los producidos procedentes de distintas soluciones de una y

30



otra de las sales anteriormente empleadas, según la técnica que se ha resumido más arriba. Para ponerlo de relieve bastará tener presente que el compuesto obtenido con el procedimiento de la invención tiene muy poca solubilidad en cloroformo, lo que demuestra que se trata de una sal mixta de distinta naturaleza que las obtenidas con los procedimientos usuales arriba indicados.

La actividad biológica de estos compuestos es notablemente superior a la normalmente ejercida sobre los hongos por los productos usuales, lo que evidentemente tienen gran importancia a los fines de un tratamiento anticriptogámico económico. En realidad, las dosis del compuesto de la invención, necesarias para un determinado tratamiento, corresponden siempre a menos de aproximadamente un tercio de las normalmente empleadas con los otros compuestos ya conocidos, y además el espectro de actividad del compuestos mismo se ensancha notablemente.

Para aclarar y justificar esta afirmación se consigna aquí acto seguido una tabla, que refleja los resultados de una confrontación entre las cantidades de Zineb y del compuesto de la invención, necesarias para obtener el mismo efecto sobre hongos de diversos tipos. Los números de la derecha de la tabla son partes de por millón (ppm) en peso.

296391



T A B L A

5	<u>H o n g o s</u>	<u>Zineb</u>	<u>Compuesto de la invención</u>
	Endothia parasitica	8	2
	Deuterophoma Tracheiphilia. .	64	8
	Alternaria solani.	128	8
10	Ustilago zeae	8	2
	Steuphileus sarc	9,2	3,1

15 Es importante también el hacer notar que, si se forma una mezcla mecánica de etilenbisditiocarbamato y de dimetilditiocarbamato en las proporciones correspondientes a las de la etilendiamina y la dimetilamina en la solución alcalina de partida por el procedimiento de la invención, el producto presenta una actividad anticriptogámica que es siempre varias veces inferior a la del compuesto objeto de la presente invención. Esto demuestra una vez más, que el compuesto obtenido con arreglo al procedimiento que se reivindica es netamente distinto y representa un notable perfeccionamiento respecto a los

20

25 productos ya conocidos.

 Como ulterior aclaración del procedimiento de la presente invención, se exponen aquí en lo que sigue algunos ejemplos de preparación del compuesto anticriptogámico de elevada actividad biológica obtenible con el pro-

30

296391



cedimiento indicado.

EJEMPLO I

5

10

En una cuba de 5.000 litros se introducen primero 3.000 litros de una solución acuosa que contiene 51 kg. de cloruro de cinc, y después, con agitación, 700 litros de una solución que contiene 19 kg. de dimetilditiocarbamato de amonio y 71 kg. de etilenbisditiocarbamato de amonio. El precipitado que se obtiene es recogido y desecado según los criterios usuales.

15

EJEMPLO II

20

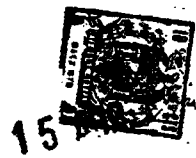
25

En una cuba de 5.000 litros se introducen primero 3.000 litros de una solución acuosa que contiene 105 kg de sulfato ferroso y después, con agitación, 700 litros de una solución que contiene 19 kg de dimetilditiocarbamato de amonio y 71 kg de etilenbisditiocarbamato de amonio. El precipitado que se obtiene es recogido y desecado según los criterios usuales.

EJEMPLO III

30

En un depósito de 5.000 litros se introducen prime-



ro 3.000 litros de una solución acuosa que contiene 85 kg de sulfato de manganeso, y después, con agitación, 700 litros de una solución que contiene 19 kg de dimetilditiocarbamato de amonio y 71 kg de etilenbisditiocarbamato de amonio. El precipitado que se obtiene es recogido y desecado según los criterios usuales.

En cuanto el precipitado sea recogido y desecado, puede utilizarse en fórmulas o preparaciones adecuadas.

El producto obtenido por el procedimiento de la invención, por ejemplo, con arreglo a los casos particulares ilustrativos que anteceden, se distribuye de modo usual, por aspersión en el estado de polvo o por irrigación a base de una solución que lo contenga.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Italia con fecha 14 de Febrero de 1.963, bajo el número 3064/63 (Verbal 31915), se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años son los siguientes.

1º.- Un procedimiento para la producción de un com-

puesto de acción altamente anticriptogámica caracterizado porque se efectúa la precipitación de una solución que contiene una mezcla de dos sales solubles alcalinas, respectivamente del ácido etilenbisditiocarbámico y del ácido dimetilditiocarbámico con al menos una sal soluble de un metal polivalente.

2º.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 1 en que dicha sal de metal polivalente es una sal soluble de zinc.

3º.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 1 en que dicha sal de metal polivalente es una sal soluble de hierro.

4º.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 1 en que dicha sal de metal polivalente es una sal soluble de manganeso.

5º.- Un procedimiento de acuerdo con los puntos 1 a 4 en que la mezcla de las sales solubles alcalinas está formada por 71 partes de una sal del ácido etilenbisditiocarbámico y 19 partes de una sal del ácido dimetilditiocarbámico.

6º.- Un procedimiento de acuerdo con los puntos 2 y 5 en que dicha sal es cloruro de zinc.

7º.- Un procedimiento de acuerdo con los puntos 3 y 5 en que dicha sal es sulfato ferroso.

8º.- Un procedimiento de acuerdo con los puntos 4 y 5 en que dicha sal es sulfato de manganeso.

9º.- Un procedimiento de acuerdo con los puntos 1 y 5 en que se efectúa la precipitación con una mezcla de sales de metales polivalentes.

10º.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 9

15



en que dichas sales de metales polivalentes son sales de metales del grupo que comprende zinc, hierro y manganeso.

5

11^o.— Un procedimiento de producción de un compuesto de acción altamente anticriptogámica obtenido por el procedimiento de acuerdo con los puntos 1 a 10, recogiendo y desecando el precipitado según métodos convencionales.

10

12^o.— Un procedimiento de producción de un compuesto de acción altamente anticriptogámica obtenido por el procedimiento de acuerdo con los puntos 1 a 10, utilizando el precipitado en formulaciones adecuadas.

15

13^o.— Un procedimiento de tratamiento anticriptogámico consistente en la aspersion con un compuesto de acuerdo con los puntos 11 ó 12 en forma de polvo.

14^o.— Un procedimiento de tratamiento anticriptogámico consistente en el rociado con una solución a base de un compuesto de acuerdo con los puntos 11 ó 12.

20

15^o.— Un procedimiento para la producción de un compuesto de acción altamente anticriptogámica.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

La presente Memoria consta de nueve hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

25

Madrid, 15 ABN. 1934

P.A. Alberto de Elzaburu
Por Poder.

296391

mve/.-M.Ch.