

22 J



297101

297101

**PATENTE DE INVENCION**

por 20 años

por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE COMPUESTOS FUNGICIDAS", a favor de AMAC, S.R.L., de nacionalidad francesa, domiciliada en PARIS (1<sup>er</sup>.) (Francia), 24, Avenue de l'Opéra.

=====

**MEMORIA DESCRIPTIVA**

Es bien sabido que la utilización para la lucha contra las enfermedades criptogámicas y particularmente contra el mildiu de la vidia, de mezclas de zinebe-oxioloruro de cobre, aporta una eficacia equivalente y algunas veces incluso superior a la de caldos cúpricos o de zinebe empleados separadamente y esto no haciendo intervenir más que cantidades de materias activas mucho más pequeñas.

La presencia de una de las sustancias activas refuerza la acción de la otra y en definitiva la asociación de



297101

dos sustancias posee una eficacia superior a la suma de las eficacias de las dos sustancias consideradas separadamente. Este fenómeno es generalmente designado con el nombre de sinergia.

5. La presente Patente se basa en la constatación de que si se reemplaza el Zinebe (etilen bis-ditiocarbamato de zinc) por el Manebe (etilen bis-ditiocarbamato manganoso) y/o el Mancocebe (etilen bis-ditiocarbamato complejo de zinc y manganoso) en una mezcla órgano cúprica, que la eficacia queda considerablemente aumentada, puesto que son suficientes 90 gramos de cobre y 36 gramos de manebe y/o de Mancocebe en 1 hectólitro de agua en lugar de una cantidad doble de cobre (en forma de oxiclорuro tetracúprico) y de zinebe para obtener una protección anticriptográfica equivalente.
10. Las proporciones de cobre y de Manebe y/o Manconcebe pueden ser diferentes, pero mejor efecto se consigue con la relación 2,5 correspondiente a la mezcla indicada más arriba.
15. La presente invención se basa igualmente en la constatación que la naturaleza química del compuesto cúprico empleado en mezcla íntima con, ya bien sea la sal de zinc o bien la sal manganosa del ácido etilen bis ditiocarbámico y/o el complejo mixto de zinc y de manganeso, influye notablemente en la eficacia anticriptográfica.
20. Así por ejemplo, si la eficacia de las mezclas cobre, zinebe es sensiblemente igual cuando el cobre está en la forma de oxiclорuro o de sulfato tetracúprico, se considera más grande cuando el cobre está en forma de un complejo cuprocálcico. Incluso con mezclas cobre-Manebe y/o cobre-Mancocebe la eficacia, sensiblemente igual cuando el cobre está en la forma de oxiclорuro o de sulfato tetracúprico, se
- 25.
- 30.

22 JUN



mejora considerablemente puesto que el cobre está en la forma de caldo del tipo dicho borgoñés o en la forma de complejo cuprocálcico.

5. Según una primera forma de realización de la invención la composición fungicida destinada a la protección de plantas cultivadas, en particular de la vid y patatas, contiene una sal de cobre y manebe o mancocebe.

10. Según una segunda forma de realización de la invención la sal de cobre está preferentemente en la forma de caldo borgoñés o mejor aún, de complejo cuprocálcico.

15. Una forma de ejecución particularmente práctica y eficaz de la invención consiste en mezclar el Manebe y/o Mancocebe con los componentes de un caldo borgoñés, es decir, con una mezcla dosificada de sulfato de cobre en pequeños cristales y carbonato sódico anhidro en polvo. El sulfato de cobre puede ser en la calidad ordinariamente llamada sulfato nieve y/o otra calidad conteniendo menos de 5 moléculas de agua por molécula de sulfato.

20. El polvo cupro-sódico así conseguido de utilización extemporánea, contiene además un reactivo apropiado susceptible de formar con el cobre en el agua una combinación perfectamente dispersa y estable.

25. De un modo ventajoso, el reactivo es un oxácido orgánico o un polifosfato sódico y preferentemente una mezcla de los dos productos actuando conjuntamente bajo forma respectivamente de ácido cítrico y de hexametáfosfato sódico. Se puede emplear igualmente ácido tartárico y de un modo general cualquier ácido alcohol conveniente.

30. Las proporciones de componentes en el polvo órgano cúprico pueden variar por ejemplo en razón de una parte de ácido cítrico (monohidratado) para 6 a 12 partes de

22 JUN



287131

sulfato de cobre en peso o de una parte de ácido tartárico para 3 a 6 partes de sulfato de cobre en peso, según la concentración final de productos en el agua. El hexametáfosfato de sodio mejora la dispersión acuosa de la combinación cúprica formada. El mejor resultado se consigue con una parte de polifosfato para dos partes de oxácido orgánico.

5.

Conviene en todo caso tener una relación sulfato de cobre/carbonato de sodio tal que se consiga un pH próximo a 7,0.

10.

Con la finalidad de ilustrar la invención, se indicará a continuación un ejemplo de su realización. Sin embargo se deja bien sentado que la invención no queda limitada a las condiciones particulares de ese ejemplo, especialmente en lo que refiere al modo de preparación del caldo y la naturaleza del reactivo químico empleado, pudiendo ser este último en perfectas condiciones, un amino-ácido, un ácido-fenol, etc.

15.

- Sulfato de cobre "nieve"..... 600gramos
- Carbonato de sodio ..... 340 "
- Acido cítrico monohidratado ..... 50 "
- Hexametáfosfato de sodio ..... 25 "
- Manebe y/o Mancocebe ..... 60 "

20.

El polvo conteniendo estas cantidades de productos, se dispersa inmediatamente en diez litros de agua y a continuación, después del cese de la efervescencia, debida al desprendimiento de gas carbónico resultante de la descomposición de carbonato de sodio, se completa la mezcla matriz así preparada a 150 litros con el volumen de agua necesario. Este caldo fungicida es muy eficaz y asegura una protección anti-mildiu equivalente a la de un caldo borgoñés utilizado con 2% de sulfato de cobre.

25.

30.

Otra forma de realización particularmente ventajosa y



eficaz de la invención consiste en mezclar en preferencia Manebe y/o Mancocebe con un compuesto cupro-cálcico resultante de la neutralización del sulfato de cobre por la cal y secado después de un modo aislado.

5. Es importante entonces que dicho compuesto sea perfectamente seco y bien neutralizado, es decir, exento de sales de cobre solubles y de cal libre para que la mezcla final sea perfectamente estable.

10. Un producto de tal tipo puede ser conseguido en las condiciones siguientes: se prepara en recipientes apropiados de una parte una solución acuosa de un 40% de sulfato de cobre ordinario y por otra parte una lechada de cal conteniendo 8,9% de hidrato de calcio puro. La experiencia ha demostrado que los mejores resultados se consiguen haciendo intervenir la cal en un volumen de agua igual al de la solución cúprica que intervenga y manteniendo la temperatura de la mezcla en el curso de la reacción alrededor de 40° C. Se cuele la solución cúprica en filete delgado en la lechada de cal con agitación conveniente.

20. A medida que tiene lugar la introducción de la solución de sulfato cúprico en la lechada de cal, la mezcla se colorea de azul más y más pronunciado. Cuando alrededor de los 9/10 de la solución son vertidos, la mezcla se vuelve espesa de un modo bastante acentuado y el color vira del azul fuerte al azul caro. Después de haber introducido la totalidad de la solución cúprica, se obtiene una pasta homogénea que mantiene en suspensión el hidrogel cupro-cálcico azul.

30. Al fin de la reacción, el filtrado no debe contener sulfato de cobre libre y debe ser neutro al medidor de pH. La pasta es a continuación tratada en una centrifugadora y se-



cada después a 135° y pulverizada.

La composición química del precipitado cupro-cálcico corresponde a la realización de 0,75 moles de hidrato cálcico por mol de sulfato cúprico, o bien sea el producto siguiente:  $Cu_4 Ca_3 (SO_4)_4 (OH)_6 nH_2O$ , variando n de 1,5 a 8 según la temperatura de secado.

El producto seco contiene 28% de cobre metal, 13% de calcio y un máximo de 0,5% de agua libre. La densidad aparente del producto en polvo es 0,2 y el diámetro medio de sus partículas es del orden de la micra.

Para facilitar la dispersión y la suspensión del producto en el agua los ligno-sulfonatos de calcio o de magnesio y/o el dinaftil metano disulfonato de sodio convienen perfectamente en la proporción de 2,5 a 5% colaborando con el polvo cuprocálcico a dispersar.

A fin de conseguir una mejor comprensión de la invención, se indican a continuación ejemplos de eficacia de 10 fórmulas anti-mildiu con intervención de factores físicos, ya bien son de hojas aisladas de vid, sea sobre botones de cepa contaminadas artificialmente por medio de plasmopara vitícola. Los resultados conseguidos en pleno campo confirman los resultados obtenidos en laboratorio.

Composición de las fórmulas comparadas.

(Las materias activas expresadas en tanto por ciento de la suspensión acuosa lista para el empleo).

- |         |   |   |
|---------|---|---|
| I       | { | 0,075 % de cobre del oxiclорuro tetracúprico micronizado                                  |
|         | { | 0,030 % de zinebe   |
| II      | { | 0,048 % de cobre del sulfato cúprico neutralizado por carbonato sódico                    |
|         | { | 0,019 % de zinebe   |
| 30. III | { | 0,015 % de cobre del compuesto cupro-cálcico neutro (caldo bordelés secado y micronizado) |
|         | { | 0,006 % de zinebe   |



29710

- IV { 0,075 % de cobre del oxido de cobre tetra cúprico micronizado  
      (0,030 % de manebe
- V { 0,075 % de cobre del sulfato tetracúprico micronizado  
      (0,030 % de manebe
- 5. VI { 0,030 % de cobre del sulfato cúprico neutralizado  
      por carbonato sódico  
      (0,012 % de manebe
- VII { 0,015 % de cobre del compuesto cupro-cálcico neutro  
      (caldo bordelés secado y micronizado)  
      (0,006 % de manebe
- 10. VIII { 0,062 % de cobre del compuesto cupro-cálcico neutro  
      (caldo bordelés secado y micronizado)
- IX { 0,015 % de cobre del compuesto cupro-cálcico neutro  
      (caldo bordelés secado y micronizado)  
      (0,006 % de mancocebe
- 6208 { 0,090 % de cobre del compuesto cupro-cálcico neutro  
      (caldo bordelés secado y micronizado)  
      (0,036 % de manebe
- 15. Hojas aisladas y botones de vid: Casselas de Fontaine-bleau.

Una cantidad determinada de materias activas es pulverizada por lotes de 10 hojas aisladas lo más parecidas posible. Después del secado de la preparación, 24 horas más tarde, se hace una primera contaminación de plasmopara, por pulverización de una suspensión de conidios recién recogidos en agua bi-destilada. Al día siguiente, se hace una pulverización de agua bi-destilada a pH 7 a razón de 10 mm. hora. Este tratamiento se repite durante tres días, haciéndose en el tercer día una segunda contaminación de plasmopara. Los tratamiento alternados de lluvia y contaminación se prosiguen hasta un tercer día después de la cuarta contaminación. Un lote de 10 hojas sirve para verificar la intensidad del ataque de cada nueva contaminación.

Resultado: Número de toques de mildiu por lote de 10 hojas de vid contaminadas artificialmente.



Fungicida orgánico: Zinebe

227101

<u>Fórmulas:</u>		<u>I</u>	<u>II</u>	<u>III</u>
1ª	contaminación .....	0	0	0
2ª	" .....	0	0	0
3ª	" .....	15	1	9
4ª	" .....	106	35	28

Testimonios: contaminación intensa: por lo menos 50 toques por hoja.

Fungicida orgánico: Manebe

10.	<u>Fórmulas:</u>						Cobre solo
		<u>IV</u>	<u>V</u>	<u>VI</u>	<u>VII</u>	<u>VIII</u>	<u>IX</u>
1ª	contaminación	0	0	0	0	0	0
2ª	"	0	0	0	0	0	0
3ª	"	0	3	0	0	9	3
4ª	"	9	9	6	6	12	55

Testimonios: contaminación intensa : por lo menos 50 toques por hoja.

Estos resultados muestran que la eficacia anti-mildiu varían notablemente según la naturaleza química del compuesto cúprico empleado. Por otra parte, si se comparan las dos series, se constata que la eficacia anti-mildiu es mejor con el Manebe.

Botonadura de vid: El proceso de tratamiento es el mismo. Tres botonaduras son tratadas por la fórmula de referencia.

25.	<u>Fórmulas:</u>	6208	Caldo bordelés con 1% de sulfato de cobre	Testigo tratado
1ª	contaminación ...	0	0	270
2ª	" ...	0	244	400
3ª	" ...	0	289	500
4ª	" ...	6	324	1000

30. Número de hojas al principio y al fin del ensayo: 61 29 39

Según una variante, la invención se refiere además a un compuesto fungicida todavía más eficaz conteniendo una mez



287104

- cla de etilen bis-ditiocarbamato manganoso (Manebe) y de disulfuro de tetrametil thiuram (Thiram) en las proporciones 1 a 1 y una sal de cobre preferentemente en el estado de sulfato cupro-cálcico que corresponde a la fórmula bruta:  $Cu_4 Ca_3 (SO_4)_4 (OH)_6, n H_2O$  (variando n de 1,5 a 8 según la temperatura de secado) a razón de 5 partes de cobre metal por 2 partes en peso de ditiocarbamato o derivados. Este sulfato contiene de media 28% de cobre 13% de calcio y 0,5% de agua libre como máximo.
5. Con esta composición fungicida, se obtiene una protección equivalente contra la plasmopara vitícola a la de una mezcla similar Thiram-Zinebe-Cobre y/o simplemente Zinebe-Cobre, con una proporción de materias activas por lo menos dos veces menor.
10. Se dan aquí ejemplos de eficacia anti-mildiu de hojas de vid (Chasselas de Fontainebleau) obtenidas en laboratorio:
15. X (0,0075% de cobre del compuesto cupro-cálcico neutro  
(0,0030% de Thiram)
20. XI (0,0075% de cobre del compuesto cupro-cálcico neutro  
(0,0030% de Manebe)
- XII (0,0075% de cobre del compuesto cupro-cálcico neutro  
(0,0030% de Mancocebe)
- XIII (0,0075% de cobre del compuesto cupro-cálcico neutro  
(0,0015% de Thiram)  
(0,0015% de Manebe)
25. XIV (0,0075% de cobre del compuesto cupro-cálcico neutro  
(0,0015% de Thiram)  
(0,0015% de Zinebe)

Número de toques de mildiu por lote de 10 hojas de

viña contaminadas artificialmente.

	X	XI	XII	XIII	XIV
1ª contaminación ....	0	0	0	0	0
2ª " ....	0	6	12	0	3
3ª " ....	9	18	57	0	9
4ª " ....	58	99	112	12	58



Testimonios no tratados: por lo menos 50 toques por hoja.

Todo cuanto no afecte, altere, cambie o modifique la esencia del procedimiento descrito, será variable a los efectos de la actual Patente.

5. N O T A.

Se reivindica como objeto de esta Patente de invención:

- 1.- Un procedimiento para la fabricación de compuestos fungicidas, caracterizado por proceder a la reacción del etilen bis-ditiocarbamato manganoso (Manebe) con etilen bis-ditiocarbamato complejo de zinc y de manganeso (Mancocebe), en presencia de una mezcla dosificada de sulfato de cobre y carbonato de sodio anhidro en polvo, en relación tal para conseguir un pH próximo a 7,0, existiendo además un reactivo susceptible de formar con el cobre en el agua, una combinación perfectamente dispersa y estable.
10. 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el reactivo susceptible de formar una combinación estable y dispersa, se consigue por una mezcla de un oxácido orgánico y el hexametáfosfato sódico en proporción de una parte de hexametáfosfato por dos de oxácido orgánico.
15. 3.- Un procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el reactivo susceptible de formar una combinación estable y dispersa, está constituido por una parte de ácido cítrico (monohidratado) para seis a doce partes de sulfato de cobre en peso o una parte de ácido tartárico por tres a seis partes de sulfato de cobre.
20. 4.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la sal de cobre está constituida por un complejo cuprocálcico preparado haciendo reaccionar sulfato de cobre con cal pura, correspondiendo la realización a 0,75 mo-
25. 30.



les de hidróxido cálcico por mol de sulfato cúprico, comprendiendo en seco, un mínimo de 28% de cobre, 13% de calcio y 0,5% de agua libre como máximo.

5. - Un procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el complejo cuprocálcico es dispersado en agua en presencia de ligno-sulfonato de calcio o de magnesio y/o de dinaftil metano disulfonato de sodio.

6. - Un procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por comportar la reacción de una mezcla a partes iguales de etilen bis-ditio carbamato manganoso (Manebe) y de disulfuro de tetrametil thiuram (Thiram) y de una sal de cobre en estado de sulfonato cuprocálcico.

Según cuales fueren las circunstancias que concurran en la esencialidad de la Patente de invención definida en las anteriores reivindicaciones, cuyo objeto es:

7. - "UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE COMPUESTOS FUNGICIDAS".

Consta la presente memoria de once hojas foliadas, mecanografiadas por una sola cara.

20. Barcelona, 22 JUN 1964

P.A. de AMAC, S.R.L.,