

336341



A 9402
Patent of addition to
US 108.735 IJ (AMS)

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

CERTIFICADO DE ADICION

formulada el 1 de Febrero de 1.967, con el núm. 336.341

en

E S P A Ñ A

a nombre de ROHM & HAAS COMPANY, entidad norteamericana establecida en Independence Mall West, Filadelfia, Pennsylvania, Estados Unidos de América, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL NUM. 275.497", expedida el 28 de junio de 1.962, por:
"Un procedimiento para la preparación de un etilenobisditio carbamato de manganeso insoluble en agua".

=====

Esta invención se refiere a complejos de cobre y maneb (el nombre usado generalmente de la sal, insoluble en agua, de manganeso y ácido etilenobisditio carbámico), y a un procedimiento para prepararla. Estos productos son particularmente útiles como agentes para combatir las enfermedades de las plantas causadas por hongos, y por lo tanto la presente invención se refiere también a una composición fungicida que comprende el complejo de cobre y etilenobisditio carbamato de manganeso.

10 Después del descubrimiento por W. F. Hester del va



lor fungicida de las sales del ácido etilenobisditio -
 carbámico, los compuestos tales como los etilenobisdi -
 tiocarbamatos de cinc, hierro y manganeso han llegado a
 utilizarse ampliamente en agricultura y horticultura pa
 5 ra combatir una variedad de enfermedades de las plantas.
 Naturalmente, ha continuado la investigación de agentes
 efectivos para combatir las enfermedades de las plantas
 en proporciones mínimas de aplicación, o que se mantienen
 efectivos durante periodos de tiempo prolongados, o que
 10 son tan seguros, al menos, o preferiblemente más seguros
 para las plantas vivas que los fungicidas actualmente
 disponibles, o que combaten una más amplia gama de enfer-
 medades causadas por hongos, o que poseen una combinación
 de estas propiedades deseables.

15 Según la presente invención, se proporciona un
 procedimiento para preparar un complejo, insoluble en
 agua, de cobre y etilenobisditiocarbamato de manganeso,
 caracterizado por hacer reaccionar, a una temperatura que
 varía entre 10°C y 50°C, y en un medio acuoso, etileno -
 20 bisditiocarbamato de manganeso con una sal cúprica solu-
 ble en agua, para formar un complejo del cobre de la sal
 soluble en agua con el etilenobisditiocarbamato de manga
 neso.

25 Así pues, para preparar estos productos, se ha-
 ce reaccionar una suspensión acuosa de maneb con una sal
 cúprica soluble en agua, de tal modo que la proporción
 de cobre está en el intervalo de desde aproximadamente
 2,5% hasta 16%, basado en el peso de maneb. Para llevar
 a cabo la reacción se ponen conjuntamente en contacto ma
 neb, agua, y la sal de cobre o mezcla de sales de cobre,
 30 entre aproximadamente 10°C y 50°C aproximadamente. Después



5 puede secarse la mezcla. Los iones de cobre son captados por el maneb, o reaccionan con él, o forman con él un complejo, y se forma una nueva clase de compuesto del cobre y el maneb. A estas preparaciones se les denomina en la Memoria complejos de etilenobisditiocarbamato de manganeso con cobre, aunque puede no conocerse la estructura exácta.

10 Los nuevos productos de esta invención son bisditiocarbamatos metálicos complejos insolubles en agua, que en estado puro tienen una composición de entre 49,5% y 56% de disulfuro de carbono, 17'8% a 20,3% de manganeso, y una proporción de cobre que está comprendida entre más de 2,5 % y 16%, basada en el peso de maneb y que tienen un diagrama de difracción de rayos X en polvo con líneas con intensidades relativas a 8'04 A (intensa), 6,91 A (media), 6,51 A (media), 4,46 A (de media a intensa), y 3,03 A (intensa).

15 Los complejos preferidos de maneb y cobre contienen de 3,0 % a 8% de cobre. Estas proporciones tienden a dar los perfeccionamientos óptimos en varias propiedades. El contenido de disulfuro de carbono varía, naturalmente, con la cantidad de cobre añadido para formar el complejo, y varía según la pureza de las composiciones fungicidas que contienen ingredientes inertes.

25 La reacción se lleva a cabo del modo más conveniente con una suspensión acuosa de maneb, mezclándola con la sal de cobre o la mezcla de sales de cobre, o con una disolución acuosa de la sal o sales de cobre. De modo similar, puede mezclarse maneb en polvo con una disolución acuosa de la sal o sales para formar una suspensión

30



La cantidad de agua presente en este punto es, fundamentalmente, una cuestión de conveniencia y manejo práctico. Cuando a la reacción sigue un secado, naturalmente es deseable que haya presente sólo la cantidad de agua suficiente para asegurar una mezcla adecuada de las sustancias reaccionantes y una uniformidad del producto. Este mínimo depende en parte de la naturaleza o estado particular del maneb, que puede estar en forma de una suspensión obtenida, por ejemplo, de su precipitación a partir de la reacción en agua de una sal de manganeso, tales como el cloruro, sulfato o nitrato de manganeso, con una sal soluble del ácido etilenobisditiocarbámico, como por ejemplo las sales de litio, sodio, potasio, calcio, magnesio o amonio. Como es sabido, tal precipitación no tiene lugar cuando la concentración de etilenobisditiocarbamato en el agua es menor de aproximadamente el 2 % ya que la sal de manganeso que se forma por interacción es una sal soluble, y probablemente la sal cíclica, una forma monomérica. Es necesario al menos un 5 % de suspensión para asegurar la formación de una cadena de iones de manganeso y de ácido. Así se obtiene el maneb en su forma hidratada. Puede utilizarse como tal, o puede lavarse y puede deshidratarse parcial o completamente.

En general, la proporción de maneb, hidratado o seco, con respecto al agua, es de aproximadamente 5:95 a 65:35 en peso, y preferiblemente, de aproximadamente



40:60 hasta 60:40.

La reacción entre la sal de cobre y el maneb en agua tiene lugar en un tiempo relativamente corto. En general, para conseguir que la reacción sea esencialmente completa, bastan tiempos de desde aproximadamente diez minutos hasta aproximadamente cinco horas. Estos tiempos representan el periodo en el que la sal en disolución está en contacto con el maneb en suspensión antes de que el producto de la reacción se emplee, se aisle o se seque. En un procedimiento continuo en el que la sal, el agua y el maneb se mezclan continuamente y el producto resultante es separado y/o secado, el tiempo de resistencia está dentro de los límites de tiempo indicados.

El producto de reacción puede separarse, por ejemplo, por filtración o centrifugación, y puede secarse después a temperaturas inferiores a la de descomposición. Si se desea, el producto filtrado o centrifugado puede lavarse antes de ser secado. Por otro lado, puede secarse toda la mezcla de reacción, dejando, naturalmente, sales solubles en el producto así obtenido.

El secado puede realizarse bajo presión normal o reducida. Puede llevarse a cabo un secado por pulverización, o un secado en tambor por vacío, o un secado en bandejas. El producto de reacción se seca deseablemente, por ejemplo, entre 40 y 85°C bajo presiones reducidas, y deseablemente a presiones de 5 a 30 mm. Hg. En el secado por pulverización pueden emplearse temperaturas del gas de alimentación o de entrada de hasta 315°C, pero en estas condiciones la temperatura de las

25 OCT.



partículas que se están secando permanece claramente por debajo del punto de descomposición. Bajo cualquiera de las condiciones de secado, la temperatura del producto es inferior a 90°C.

5 Una vez que el producto ha sido secado, puede desearse hacer el producto más finamente dividido, por ejemplo por molienda o tamizado. Con este fin, pueden utilizarse operaciones de micropulverización, micronización, trituración y tamizado, u otra operación de reducción del tamaño de las partículas. Para conseguir obtener productos finamente divididos, puede utilizarse, en una o más etapas de la preparación, un agente dispersante, como el sulfonato de sodio y lignina, el naftaleno-formaldehído sulfonato de sodio, o el dioctilsulfosuccinato de sodio.

10

15

Si se desea, puede mezclarse un agente estabilizante con el complejo de maneb y metal, por ejemplo por adición de hexametileno-tetraamina o paraformaldehído a la suspensión que ha de ser secada, o al producto secado.

20

Las sales solubles de cobre incluyen el sulfato cúprico, el cloruro cúprico, el acetato cúprico y el nitrato cúprico. Las sales pueden usarse en cualquiera de sus formas usuales, incluyendo las formas hidratadas, y pueden emplearse como tales o en disolución.

25

Cuando el maneb y la sal de cobre añadida se ponen en contacto en agua bajo las condiciones especificadas, tiene lugar una reacción en la que el ión de cobre es absorbido por el maneb. El diagrama de rayos X del producto de reacción tiene líneas como las que se

30

han indicado anteriormente, y carece de las líneas que corresponderían al etilenobisditiocarbamato de cobre del metal añadido. Por lo tanto, el producto no es una mezcla de maneb y etilenobisditiocarbamato de cobre.

5 Esta invención incluye también composiciones en las que se mezcla etilenobisditiocarbamato de manganeso sólido con la sal cúprica sólida soluble en agua. La cantidad de sal de cobre es tal que proporciona desde más de 2,5% hasta 16% de cobre, basado en el peso de
10 etilenobisditiocarbamato de manganeso presente. Las composiciones preferidas son aquellas que proporcionan cobre en una cantidad de desde 3 % hasta 8%. Cuando las composiciones sólidas de este tipo se añaden al agua, como por ejemplo en un depósito de pulverización, antes
15 de su empleo como pulverización fungicida, reaccionan en el agua, para producir el complejo de cobre y etilenobisditiocarbamato de manganeso. Frecuentemente es deseable añadir estabilizantes a estas composiciones, para evitar o minimizar la descomposición del ditiocarbamato. La hexametenotetraamina y el paraformaldehído
20 son ejemplos de estabilizantes adecuados.

Los ejemplos siguientes muestran preparaciones típicas de productos de reacción de esta invención. Las partes son en peso, a no ser que se indique otra cosa.
25

Ejemplo 1

A 3112 g. de una suspensión acuosa comercial de etilenobisditiocarbamato manganeso dihidrato que contenía 56,5% de sólidos, se añadió, durante un periodo de
30



25

10 minutos, una disolución de 222 g. de sulfato de cobre monohidrato en 222 ml. de agua. La mezcla se agitó durante 30 minutos a temperatura ambiente. El producto resultante se secó por pulverización a una temperatura media de salida de 88°C, y después se secó adicionalmente durante veinticuatro horas en un desecador rotatorio a vacío a 75-80°C y una presión de aproximadamente 10 mm. Se obtuvieron 1590 g. de un sólido de color canela. Por análisis se observó que contenía 43,3% de disulfuro de carbono, 16,9% de manganeso, 3,6% de cobre y 1,6% de agua. El producto contenía 75,4% de etilenobisditiocarbamato de manganeso (maneb) y 3,6% de cobre, y un contenido en ingrediente activo fungicida de 79%. Esta composición contiene 4,8% de cobre, con respecto al peso de maneb presente.

5

10

15

Ejemplo 2

20

25

30

Por el mismo procedimiento usado en el ejemplo 1 se hicieron reaccionar 2852 g. de suspensión de etilenobisditiocarbamato manganoso dihidrato, que contenía 56,5% de sólidos, con 464 g. de sulfato de cobre monohidrato disueltos en 460 ml. de agua. El producto seco obtenido pesaba 1779 g. Por análisis se comprobó que contenía 39,5 % de disulfuro de carbono, 14,9% de manganeso, 7,4% de cobre y 1,2% de agua. El producto contenía 68,7 % de maneb y 7,4% de cobre; esto significa un contenido de ingrediente activo de 76,1%. Esta composición contiene 10,8 % de cobre, con relación al peso de producto de maneb.

25 OCT.



Ejemplo 3

5 Por el mismo procedimiento utilizado en el Ejem-
plo 1, se hicieron reaccionar 2755 g. de una suspensión
de 56,5% de etilenobisditiocarbamato manganeso dihidrá-
tado con 786 g. de sulfato de cobre monohidrato disuel-
tos en 800 ml. de agua. El producto seco resultante pe-
só 1723 g. Por análisis se comprobó que contenía 32,6%
de disulfuro de carbono, 12,5 % de manganeso, 11,1% de
cobre y 2,4 % de agua. El producto contenía 58,5% de ma-
neb, y ésto, con el 11,1% de cobre, significa un conte-
10 nido de ingrediente activo de 69,6%. Esta composición con-
tiene 19,0 % de cobre, basado en el peso de maneb presen-
te.

Ejemplo 4

15 Una mezcla de 397 partes de etilenobisditiocar-
bamato manganeso comercial y 50 partes de sulfato de co-
bre monohidrato se mezcló por tamizado. Se comprobó por
análisis que la mezcla seca contenía 41,4% de disulfuro
de carbono, 16,3 % de manganeso y 3,6% de cobre. De aquí
20 se calcula que el contenido de maneb es del 72%.

Los compuestos y las composiciones de esta inven-
ción son fungicidas muy valiosos. En ellos se combina un
óptimo de actividad fungicida con un mínimo de fitotoxi-
cidad, tan frecuentemente asociada con los fungicidas del
25 tipo de compuestos de cobre. Son particularmente valio-
sos para combatir las enfermedades causadas por hongos
en las hojas y frutos de las vides y en los huertos de
cítricos.



Evaluación biológica

a) En las uvas

Se llevó a cabo un ensayo en campo en el que se sometieron vides maduras de la variedad St. Emilion a ocho tratamientos durante una estación de desarrollo (tratamiento el 24 de mayo; el 10, 20 y 30 de junio; el 13 y el 22 de julio; y el 2 y el 16 de agosto), rociándolas hasta escurrir con suspensiones acuosas de los productos de los ejemplos 1, 2 y 3 anteriores, a las concentraciones siguientes (Tabla I).

Tabla I

	<u>Compuesto del</u>	<u>Concentración (%)</u>	<u>Ingrediente activo</u> <u>(g/100 l.)</u>
15	Ejemplo 1	0,18	144
		0,26	210
	Ejemplo 2	0,19	144
		0,26	206
20	Ejemplo 3	0,2	139
		0,3	209

Después del tercer tratamiento, las vides se inocularon artificialmente con el organismo de mildew velloso de Palsmopora viticola. Después del cuarto tratamiento, se hizo un recuento del número de hojas, de un número de 240, que habían enfermado, y se midió la fitotoxicidad. Los resultados se dan en la Tabla II.



Tabla II

<u>Comp. del</u>	<u>Concentrac. g/100 l.</u>	<u>Nº de hojas enfermas (de 240)</u>	<u>Fitotoxici- cidad.</u>
Ejemplo 1	144 210	72 33	de ninguna a vestigios
5 Ejemplo 2	144 206	63 33	De ninguna a ligera
Ejemplo 3	139 209	67 32	De ligera a moderada
No tratadas	-	240	Ninguna

10 El compuesto del Ejemplo 3, que contiene más de 16% de cobre, se considera demasiado fitotóxico para su aplicación a las vides.

15 Nueve días después del octavo y último tratamiento, se hizo un recuento del número de hojas enfermas, de entre 240, y se determinó el tanto por ciento de bayas enfermas, en comparación con el control. En la Tabla III se dan los resultados.

Tabla III

<u>Comp. del</u>	<u>Concentrac. g/100 l.</u>	<u>Nº de hojas enfermas (de 240)</u>	<u>Tanto por ciento de bayas enfermas</u>
Ejemplo 1	144 210	93 69	22 6
Ejemplo 2	144 206	69 45	7 3
25 Ejemplo 3	139 209	87 35	9 2
No tratadas	-	240	100



25 OCT

b) En pepinos

5 Se midió la fitotoxicidad, para plantas de pepinos jóvenes, de los productos de los Ejemplos 1, 2 y 3. Las plantas se rociaron con una suspensión acuosa al 0,24 % de los productos, y el daño producido a las plantas se clasificó en una escala de 0 a 4, en la que 0 = no tóxico, y 4 = plantas moribundas o muertas. Los resultados son:

10	<u>Compuesto del</u>	<u>Indice de fitotoxicidad</u>
	Ejemplo 1	0,0
	Ejemplo 2	1,7
	Ejemplo 3	2,7

15 Se considera que una fitotoxicidad de 2 o más hace inadecuados a los compuestos. Los complejos de cobre y maneb que contienen más de 16% de cobre se consideran demasiado fitotóxicos para ser empleados sobre las hojas.

c) Otros ensayos

20 Las preparaciones en las que el cobre se ha incorporado al etilenobisditiocarbamato de manganeso (maneb), bien por reacción para dar un complejo de cobre y maneb, o mezclando en seco maneb con una sal cúprica soluble en agua, hasta una proporción de desde más de 2,5% hasta 16% de ión cobre, basado en el peso del maneb presente, han dado un buen comportamiento como fungicidas. 25 Se comprobó que se obtenía una represión buena del Cercospora apii en apios y de Cercospora beticola en remolacha azucarera. También se obtuvieron excelentes resultados de



25 00

5 represión de Alternaria solani, Sclerotinia fructicola
y Stemphylium sarcinaeforme en los ensayos de germinación
de esporas en portaobjetos. El intervalo preferido de con-
tenido de cobre es desde 3 % a 8% basado en el peso de
maneb.

10 Como se ha indicado anteriormente, las prepara-
ciones de complejos de cobre y maneb pueden usarse en
forma esencialmente pura, de la que se han eliminado por
lixiviación las impurezas solubles en agua, o en su for-
ma relativamente cruda. Pueden usarse de cualquier mane-
ra comparable a la forma en que se emplean actualmente el
maneb o el cineb, como pulverizaciones hidráulicas en
grandes volúmenes, pulverizaciones en pequeños volúmenes,
15 pulverizaciones por aire comprimido, pulverizaciones aé-
reas, y polvos. La dilución y proporción en que se apli-
can los complejos de cobre y maneb dependen del tipo de
equipo empleado, del método de aplicación, y de las en-
fermedades que han de ser combatidas, pero la cantidad
es usualmente de 0,56 kg./Ha a 5,6 kg/Ha y por aplica-
20 ción, en pulverizaciones acuosas de volumen desde 19 has-
ta 665 litros. Si se desea, pueden añadirse a las mez-
clas de pulverización pequeñas cantidades de agentes hu-
mectantes y/o agentes de adherencia.

25 Se prepara un polvo mezclando seis partes de
complejo de cobre y maneb, que contiene 2,6% de cobre ha-
sado en el peso de maneb de carbonato de calcio, y mezcla-
dos después con 70 partes de azufre micronizado. En otra
formulación, 10 partes de complejo de cobre y maneb que
contiene 16% de cobre basado en el peso de maneb, se mez-
30 clan en toda su masa con 90 partes de carbonato de calcio.



25

Los complejos de cobre y maneb's pueden utilizar-
se en conjunción con otros pesticidas y con pulveriza-
ciones nutricias. Pueden emplearse con otros fungicidas,
tales como el dinitro-(1-metilheptil) fenil crotonato
5 (dinocap), N-triclorometiltiotetrahidroftalimida (captan),
azufre, acetato de N-dodecilguanidina (dodine), cobres
fijos, aceites fungicidas, y antibióticos. Pueden utili-
zarse con insecticidas tales como el DDT, hexacloruro de
benceno, los fosfáticos tales como el parathion y el ma-
10 lathion, el arseniato de plomo, la rotenona, y el N-me-
tilcarbamato de l-naftilo, y con miticidas tales como el
1,1-bis (p-clorofenil)-2,2,2-tricloroetanol (dicofol) y
la 2,4,4',5-tetraclorofenil sulfona.

Maneb es el nombre que se dá comunmente al cono-
15 cido fungicida etilenobisditiocarbamato de manganeso,
relativamente insoluble. Como es sabido, hay varias
formas del etilenobisditiocarbamato de manganeso, una de
las cuales es soluble en agua. La forma relativamente
insoluble se forma en forma de un precipitado cuando se
ponen en contacto conjuntamente, en disoluciones relati-
20 vamente concentradas, una sal soluble de manganeso y una
sal soluble del ácido etilenobisditiocarbámico. Cuando,
por el contrario, se ponen en contacto conjuntamente di-
soluciones diluídas de las dos clases de sales, no tiene
25 lugar precipitación alguna, ya que el producto resultan-
te es soluble fácilmente. Cuando, por ejemplo, de 0,9 a
1,35 kgs. de sulfato de manganeso se añaden a 380 litros
de agua que contiene una cantidad equivalente de etileno
bisditiocarbamato de sodio, no se forma ningún precipita-
30 do, pero, contrariamente, cuando se añaden las mismas

25 OCT



5 cantidades de sustancias reaccionantes a 11,5 litros de
agua o menos, se forma rápidamente un precipitado, y
puede separarse. Este precipitado que se separa es el
tipo de etilenobisditiocarbamato de manganeso que se co-
noce como maneb.

10 Se observará que los compuestos identificados
anteriormente como sales de cobre solubles en agua son,
todos, fácilmente solubles en agua relativamente. Cual-
quier sal de un ácido inorgánico u orgánico que tiene
una solubilidad de al menos cinco partes en 100 partes
de agua fría, es suficientemente soluble para los fines
de esta invención.

15

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se
presentan para que sean objeto de esta solicitud de
Certificado de Adición en España son los siguientes:

20

1ª.-Mejoras introducidas en el objeto de la pa-
tente principal N^o 275.497, expedida el 28 de junio de
1962, por: Un procedimiento para la preparación de un
etilenobisditiocarbamato de manganeso insoluble en agua,
caracterizadas por hacer reaccionar, a una temperatura
que varía entre 10^o y 50^oC, y en un medio acuoso, etile
nobisditiocarbamato de manganeso con una sal de cobre
soluble en agua en una cantidad que proporciona desde
más de 2,5 % hasta 16% de cobre, con respecto al peso de
etilenobisditiocarbamato de manganeso, para formar un
30 complejo del cobre con el etilenobisditiocarbamato de

16



manganeso.

2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas por el hecho de que la reacción se lleva a cabo - empleando una suspensión acuosa de etilenobisditiocarbamato de manganeso, que se mezcla con dicha sal de cobre soluble en agua, o con una disolución acuosa de dicha - sal.

3.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas por el hecho de que dicha sal de cobre está en una cantidad que proporciona de 3% a 8% de cobre, basado en el peso de etilenobisditiocarbamato de manganeso.

4.- Mejoras según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas por el hecho de que la relación de dichos etilenobisditiocarbamato de manganeso a agua presente - en la mezcla de reacción varía entre 5:95 a 65:35 en peso.

5.-"Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal núm. 275.497", expedida el 28 de Junio de 1.962, por: "Un procedimiento para la preparación de un etilenobisditiocarbamato de manganeso insoluble en - agua".

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

Esta Memoria consta de diez y seis hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

16 FEB. 1963

P. A.

Alberto de Elvira