

373582

P.- 43.307

Spain "A" Dow Case
13,524-f Noveroske

Memoria descriptiva

30 DIO



| |
|-------------------------------|
| SECCION TECNICA |
| CLASIFICACION I.P.C. |
| CLASE <u>C-07</u> <u>A-01</u> |
| SUBCLASE <u>F</u> <u>N</u> |
| PATENTE DE INVENCION |

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de THE DOW CHEMICAL COMPANY

entidad / de nacionalidad norteamericana

con domicilio en Midland, Michigan, Estados Unidos de America.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UN COMPUESTO COMPLEJO DE ALCOHILENBISDITIOCARBAMATO. ALCANOLAMINA"

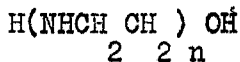
(Clase Internacional A01n, C07c).

30



Este invento de Robert Lee Noveroske, concierne a compuestos complejos de alcoholen-bisditiocarbamato.alcanolamina que contiene metal, y a un método y a una composición que los emplean.

5 En particular, este invento proporciona un compuesto complejo de alcoholenbisditiocarbamato.alcanolamina que contiene metal, en que el metal es al menos 30% de moles de zinc y no más de 70% en moles de uno o más de los metales manganeso, níquel, hierro, cobalto y cobre; la
10 alcanolamina tiene la fórmula



en que n representa 2 ó 3; y la proporción molar de zinc a la alcanolamina es desde 0,5:1 hasta 16:1.

15 El término "alcoholeno" se emplea en la presente memoria y en las reivindicaciones para designar - etileno o 1,2-propileno. Así, el término "alcoholenbisditiocarbamatos" designa uno entre etilenbisditiocarbamato y 1,2-propilenbisditiocarbamato.

20 El término "alcoholenbisditiocarbamato que contiene zinc polimetálico" se emplea en la presente memoria y en las reivindicaciones para designar el alcoholenbisditiocarbamato polímero obtenido por la reacción de unión alcoholenbisditiocarbamato con una cantidad equivalente
25 de dos o más sales metálicas solubles en agua, una de las cuales es una sal de zinc. En dichos compuestos, los metales están combinados químicamente en cantidades que corresponden a sus proporciones molares iniciales . Los iones de zinc y de metal adicional son al menos divalentes; tales como los iones manganeso, ferroso, cúprico, níqueloso, férrico y cobaltoso y, dado que el ión alcoholenbisditiocarba-
30

373582



mato es divalente, los diversos iones están combinados para formar un producto polímero.

5 El invento incluye y está ilustrado por cada uno de los compuestos en que el metal está presente en cualquier valor intermedio entre 30 y 100% en moles de zinc con un valor intermedio correspondiente para la cantidad total de metal adicional entre 70 y 0% en moles, y en que la proporción de zinc de alcanolamina está presente en cualquier proporción intermedia entre 0,5:1 y 16:1. Prefe-
10 riblemente, el metal es al menos 70% en moles de zinc y la proporción molar de zinc a la alcanolamina es desde 1:1 hasta 8:1.

15 Por razones de conveniencia, los compuestos antes definitidos será citados aquí simplemente como "compuestos complejos". Los compuestos complejos individuales serán denominados como etilenbisditiocarbamato de zinc.alcanolaminas o 1,2-propilenbisditiocarbamato de zinc.alcanolaminas, estando indicado entre paréntesis el porcentaje molar de zinc o de metal adicional inmediatamente después de la palabra "zinc" o el nombre del metal adicional, y estando expresada entre paréntesis, al final el nombre, la proporción molar de zinc a alcanolamina. En general, los metales adicionales empleados en los compuestos complejos se emplean en una forma divalente, con la excepción del hierro.
20 Cuando la valencia del metal adicional es mayor de dos valencia será indicada por un número romano después del nombre de dicho metal, mientras que la ausencia de un número romano indicará que el metal es divalente en el compuesto
25 complejo citado. Por ejemplo, "hierro" es hierro ferroso,
30



"hierro III" es hierro férrico, y "cobre" es cobre cúprico.

Los compuestos del presente invento son generalmente materiales sólidos amorfos o cristalinos, la mayor parte de los cuales son blancos pero que pueden tener también otros colores, particularmente cuando el compuesto es un compuesto complejo polimetálico. Los compuestos complejos son muy ligeramente solubles en agua y en disolventes orgánicos. Los compuestos complejos forman dispersiones moderadamente estables en soluciones acuosas de alcanolaminas. Los compuestos complejos evidencian puntos de fusión o de licuación o puntos de descomposición característicos. Ciertos de los compuestos complejos se descomponen visiblemente al calentar sin que resulte que se funden o se evaporan. Al calentar, muchos de los compuestos complejos resulta que se funden o licúan a una temperatura característica del compuesto complejo particular; sin embargo, el enfriamiento de muchos de los compuestos complejos no da siempre como resultado una resolidificación a la temperatura de fusión característica, ni los compuestos fundidos y resolidificados son siempre idénticos al compuesto complejo original. Los términos "fusión" y "punto de fusión" serán empleados aquí para designar la temperatura característica a la que un compuesto complejo particular, funde, licúa o parece que funde, diferenciada de la temperatura a la que los compuestos complejos particulares se descomponen sin fundir ni evaporarse.

Los compuestos complejos del invento se ha encontrado que son útiles para alterar el crecimiento de plantas. Se ha encontrado que los compuestos inhiben el crecimiento



de plantas inferiores tales como hongos, al mismo tiempo que no exhiben ninguna fitotoxicidad importante con relación a plantas superiores. Se ha encontrado también que los compuestos aumentan el crecimiento de plantas superiores. Los presentes compuestos complejos son particularmente útiles para la represión de un amplio sector de hongos, especialmente los organismos fúngicos que se encuentran normalmente sobre las porciones aéreas e sobre las semillas de plantas superiores tales, como por ejemplo, mancha de hoja de cerezo, roña de manzano, tizón de arroz, mildiú vellosa, plasmophora viticola putrefacción de semillas de algodón, mancha de hoja de Helminthosporium sobre hierbas, cereales y maiz, roñas de cereales, Pythium sobre semillas de maiz o de guisante, mancha de hojas de Cercospora y Septoria, y gorgojeo tardío (Phytophthora infestans). Para la represión de dichos organismos, una planta o parte de planta o medio de crecimiento de planta es puesto en contacto con una cantidad alteradora del crecimiento de la planta de uno o más compuestos complejos del invento.

Los compuestos complejos del presente invento pueden ser aplicados a vegetación de y en crecimiento o a semillas de plantas superiores en cantidades requeridas para una represión de hongos eficaz sin daño significativo para las plantas. También, los compuestos complejos son útiles tanto para eliminar infestaciones de hongos ya existentes así como para proporcionar una represión residual y prolongada contra el ataque por hongos. Además, los compuestos complejos exhiben altos potenciales de redistribución, es decir son distribuidos o trasladados con fa-



5 cilidad a través de la estructura celular o de la planta
puesta en contacto con ellos y de esta manera pueden efec-
tuar una cubrición y protección rápidas de partes de plan-
tas cuando son aplicados a ellas. También, la aplicación
de los presentes compuestos complejos a plantas superio-
res en cantidades alteradoras del crecimiento de las plan-
tas puede ser utilizada de modo beneficioso para estimular
el crecimiento de las plantas sobreplantas de cosecha ta-
les como vides, patatas y apios, por ejemplo, incluso
10 en la ausencia de una presión de afección fúngica signifi-
cativa. Otra ventaja adicional es también que los compues-
tos complejos tienen baja toxicidad para los mamíferos y
de esta manera pueden ser manipulados con un mínimo de pe-
ligro de una exposición accidental de los mamíferos a ellos.

15 Para dichas utilizaciones, los compuestos comple-
jos preferidos son aquellos en que el metal adicional,
cuando está presente, es hierro trivalente o manganeso, co-
bre, cobalto o níquel divalentes. Un grupo preferido de
compuestos complejos incluye aquellos en que la proporción
20 molar de cinc a metal adicional es desde 60:40 hasta 100:0
y en que el metal adicional es manganeso, cobre, cobalto
o níquel divalentes o hierro férrico. Un grupo preferido
de compuestos incluye aquellos compuestos complejos en que
la proporción molar del zinc al metal adicional es desde
25 60:40 hasta 100:0, el metal adicional está seleccionado en-
tre manganeso y hierro, la alcanolamina es una en que R es
hidrógeno y la proporción molar de zinc a alcanolamina es
desde 1:1 hasta 8:1. Otro grupo preferido de compuestos
incluye aquellos en que la alcanolamina es aminoetileta-
30 nolamina. Otro grupo preferido de compuestos incluye aque-

373582



llos en que la proporción molar de zinc al metal adicional es desde aproximadamente 90:10 hasta 100:0, en que el metal adicional es manganeso o hierro o ambos, en que la alcanolamina es aminoetiletanolamina y en que la proporción molar de zinc a alcanolamina es desde 1:1 hasta 4:1.

5

Los compuestos complejos del invento pueden ser preparados por la reacción de un alcoholenbisditiocarbamato de metal alcalino o de amonio soluble en agua, sales solubles en agua de zinc o mezclas de sales solubles en agua de zinc y de metales adicionales, y una alcanolamina correspondiente a la fórmula anterior. Materiales de partida de alcoholenbisditiocarbamato solubles en agua representativos incluyen, por ejemplo, sales de litio, sodio, potasio o amonio de etilenbisditiocarbamato ó 1,2-propilenbisditiocarbamato. Sales solubles en agua representativas de zinc o de manganeso, hierro, cobre, níquel o cobalto incluyen las sales de cloruro, sulfato, nitrato o acetato, por ejemplo. El reactivo de alcanolamina es añadido preferiblemente en forma de la base libre, aunque se pueden emplear también sus sales tales como los sulfatos, fosfatos, nitratos, halohidratos, acetatos, citratos y similares. Cuando la alcanolamina se emplea en forma de una sal, la acidez de la mezcla de reacción es ajustada por la adición de una base tal como hidróxido de sodio para liberar la base libre de alcanolamina.

10

15

20

25

Los compuestos se forman cuando los reactivos son puestos en contacto y mezclados en un disolvente inerte. Disolventes inertes representativos que se pueden emplear en calidad de medios de reacción incluyen agua, metanol, etanol, isopropanol y sus mezclas, prefiriéndose los medios

30



acuosos. La reacción se desarrolla a temperaturas entre aproximadamente 10 y 50°C en un medio acuoso o alcohólico y está completa generalmente en un tiempo desde aproximadamente 2 hasta 60 minutos. El producto de compuesto complejo de alcoholenbisditiocarbamato, alcanolamina que contiene zinc precipita en la mezcla de reacción. El producto precipitado puede ser aislado por filtración, decantación, centrifugación u otros métodos convencionales y el producto puede ser purificado por procedimientos convencionales tales como lavado con agua, con metanol, con metanol acuoso o similares, para eliminar cualquier cantidad de materiales de partida que no hayan reaccionado que pueda estar presente. El producto de compuesto complejo puede ser empleado para reprimir hongos y para aumentar el crecimiento de las plantas directamente con o sin purificación, o puede ser purificado por lavado y puede ser secado bajo presiones ambientes o reducidas, a temperaturas que están bien por debajo del punto de descomposición del producto particular. Temperaturas desde aproximadamente 35 hasta 75°C se emplean ventajosamente para secar el producto.

Los reactivos se combinan para formar un compuesto complejo de alcoholenbisditiocarbamato que contiene zinc cuando son mezclados entre si en cualesquiera proporciones; sin embargo, la identidad del producto producido en un caso dado depende de las proporciones molares de ciertos de los reactivos empleados.

Así, en la preparación de los compuestos complejos polimetálicos del invento, las sales solubles en agua del zinc y del metal o metales adicionales deberán ser empleadas sustancialmente en las mismas proporciones molares

373582



(basadas en el contenido de metal de cada sal) que se desean obtener en el producto final. Cuando sustancialmente menos de 30% en moles de los iones metálicos son proporcionados por la sal de zinc por ejemplo 10 ó 20% en moles, el producto obtenido contendrá una proporción correspondiente de zinc al metal adicional y no poseerá muchas de las deseables propiedades alteradoras del crecimiento de las plantas de los compuestos complejos del invento. Las proporciones relativas de alcoholenbisditiocarbamato soluble en agua y de sales de zinc o de metal adicional solubles en agua no son críticas, y cualquier exceso que no haya reaccionado de cualquiera de los reactivos puede ser separado del producto de compuesto complejo mediante procedimientos convencionales tales como filtración y lavado. En un procedimiento preferido, las sales solubles en agua de zinc o de metales adicionales y el alcoholenbisditiocarbamato soluble en agua se emplean en proporciones estequiométricas. Así, se prefiere emplear suficiente cantidad de alcoholenbisditiocarbamato para reaccionar con los reactivos de zinc y de metal, sin emplear un exceso significativo de alcoholenbisditiocarbamato.

La cantidad mínima de reactivo de alcanolamina a emplear es crítica para la preparación de los compuestos complejos. Se debe emplear suficiente cantidad de alcanolamina para proporcionar al menos un sexto de proporción molar de alcanolamina por cada proporción molar de zinc en el producto deseado. Cuando se emplea sustancialmente menor cantidad de alcanolamina, tal como una proporción molar de alcohol amina de 0,02 ó 0,01 por proporción molar de zinc, se obtienen productos que contienen poca can-



5 tidad de alcanolamina o no contienen nada de ella, y que
carecen de muchas propiedades alteradoras del crecimiento
de las plantas deseables, tales como alto poder antifúngi-
co. Cuando se utilizan uno o más reactivos de sal de metal
adicional juntamente con zinc, el contenido molar del zinc
es tomado solamente en cuenta cuando se calcula la canti-
dad de alcanolamina. En dicho caso, el reactivo de alcanol-
amina es empleado en una cantidad de al menos un sexto de
la proporción molar de reactivo de sal de zinc empleado.
10 Cuando el reactivo de alcanolamina es una mezcla de alcanol-
aminas, la cantidad molar total de reactivo de alcanolami-
na debe ser al menos un sexto de la cantidad molar de zinc
que ha de estar presente en el producto deseado. Se prefie-
re generalmente emplear todos los reactivos en cantidades
15 estequiométricas, en cuyo caso se emplea desde un sexto has-
ta dos proporciones molares de reactivo de alcanolamina
por cada proporción molar de reactivo de sal de zinc. En
la mayor parte de los casos, las proporciones exactas de
reactivo de sal de zinc y de alcanolamina a emplear se co-
rresponden con la proporción molar de zinc y alcanolamina
20 que se desea en el producto final. Cuando el producto final
ha de contener desde 1 a 2 moles de alcanolamina por mol
de zinc, se prefeire la utilización de un exceso de reacti-
vo de alcanolamina.

25 Bajo una serie dada de condiciones de reacción,
de temperatura, disolvente, concentraciones molares de reac-
tivos y similares, se puede requerir un exceso mayor o me-
nor de alcanolamina para producir un compuesto complejo
que tenga una proporción molar particular de zinc a alcanol-
amina. En cualquiera de tales casos, el análisis elemental
30 del compuesto complejo sólido proporcionará con facilidad



información en cuanto a la proporción molar de zinc a alcanolamina en el producto obtenido. Cuando se encuentra por análisis elemental que el producto contiene una proporción mayor o menor de zinc a alcanolamina que la deseada, el exceso de reactivo de alcanolamina empleado puede ser aumentado o disminuído, respectivamente, para producir un producto que tenga la proporción deseada. Variaciones simples y rutinarias en la cantidad de reactivo de alcanolamina harán posible determinar el exceso exacto de alcanolamina que se ha de emplear bajo cualquier serie dada de condiciones de reacción para obtener un producto que tenga una proporción particular de zinc a alcanolamina.

En un procedimiento conveniente para la preparación de los compuestos complejos del invento, un alcoholenbisditiocarbamato soluble en agua, una sal de zinc soluble en agua, una alcanolamina correspondiente a la anterior fórmula y, opcionalmente, una o más sales de metal adicional son mezcladas entre sí con un disolvente inerte, preferiblemente agua de cualquier orden o manera. En un procedimiento preferido, el alcoholenbisditiocarbamato soluble en agua es disuelto primeramente en el disolvente inerte, y el reactivo de alcanolamina, la sal de zinc soluble en agua y las sales de metal adicional solubles en agua son añadidas a la solución en las proporciones requeridas. La cantidad de disolvente inerte empleada es preferiblemente tal que proporciona desde 5 a 25% en peso de sólidos en la mezcla de reacción final. En dicho procedimiento, el reactivo de alcanolamina, la sal de zinc soluble en agua y cualquier sal de metal adicional empleada pueden ser mezclados entre sí en las proporciones requeridas con disolvente

373582



DIC 1969

inerte adicional, y pueden ser añadidos en forma de una solución, o pueden ser añadidas individualmente a la solución de alcoholenbisditiocarbamato. Cuando se desea mezclar la alcanolamina con una sal de manganeso antes de añadir la mezcla a la solución de alcoholenbisditiocarbamato, se prefiere mezclar la sal de manganeso y alcanolamina en metanol. La mezcla de reacción es mezclada a continuación mecánicamente y es mantenida a una temperatura dentro del margen de temperaturas de reacción hasta que está completa la precipitación del compuesto complejo. El producto es separado convenientemente desde la mezcla de reacción por filtración. El compuesto complejo se obtiene como una torta de filtración que puede ser empleada directamente para alterar el crecimiento de plantas, incluyendo plantas fúngicas. Alternativamente, el producto puede ser lavado con agua o con metanol y secado por procedimientos convencionales. Cuando un compuesto complejo que contiene manganeso no es secado, o es secado a temperaturas menores de aproximadamente 40°C, el producto de compuesto complejo contiene generalmente el manganeso en la forma del dihidrato. El secado del producto a temperaturas de 70°C o superiores elimina el agua de hidratación. Los compuestos complejos que contienen el manganeso hidratado o deshidratado son similarmente útiles para influir sobre el crecimiento de plantas. Como los compuestos complejos de manganeso hidratado no requieren etapas particulares de aislamiento o de secado para su preparación, son empleados generalmente de modo más conveniente para operaciones de influencia sobre el crecimiento de las plantas.

30

En un método de preparación alternativo, los com-



puestos complejos pueden ser preparados por la reacción de una o más alcanolaminas que corresponden a la fórmula anterior con un alcoholenbisditiocarbamato de zinc o con un alcoholenbisditiocarbamato polimetálico que contiene zinc. Estas sales pueden ser empleadas tal como están o en la forma de una composición de polvo humectable que contiene agentes tensioactivos o similares en que están presentes las sales. La formación del compuesto complejo se desarrolla cuando los reactivos son mezclados entre sí en un medio de reacción líquido acuoso o alcohólico inerte, preferiblemente agua. La reacción transcurre a temperaturas desde 10 hasta 50°C, y está completa generalmente en un tiempo entre 30 y 120 minutos. El producto de compuesto complejo puede ser empleado directamente para influir sobre el crecimiento de plantas por la aplicación de la mezcla de reacción diluída o no diluída a plantas o a partes de plantas. Alternativamente, el producto puede ser separado y purificado por procedimientos convencionales tales como filtración y lavado.

Quando se desea preparar un compuesto complejo que contiene más de aproximadamente un mol de la alcanolamina por mol de zinc, o cuando la composición se ha de emplear inmediatamente después de que los reactivos son mezclados, para reprimir hongos o para favorecer el crecimiento de plantas superiores, entonces la practica preferida consiste en añadir alcanolamina en exceso en cantidades desde 3 a 10 moles de alcanolamina por mol de zinc, actuando los excesos relativamente grandes en muchos casos para disolver o dispersar el alcoholenbisditiocarbamato que contiene zinc en el medio de reacción. El compuesto complejo que

22.12.69

373502



después de ésto se forma en la mezcla o es precipitado desde ésta, contendrá desde 1 a 2 moles de alcanolamina por mol de zinc en la mayor parte de los casos. El análisis elemental del producto purificado puede ser empleado para determinar la proporción de zinc a alcanolamina obtenida en cualquier caso particular. El exceso de alcanolamina a emplear bajo condiciones de reacción particulares puede ser aumentado o disminuído dependiendo de que la proporción de zinc:alcanolamina en el producto sea mayor o menor que la proporción exacta deseada. Variaciones rutinarias en el exceso de alcanolamina empleado harán posible obtener un producto de compuesto complejo que tenga una proporción particular de zinc a alcanolamina.

En un procedimiento conveniente, un alcoholenbisditiocarbamato que contiene zinc, una alcanolamina y un disolvente inerte, preferiblemente agua, son mezclados entre sí en cualquier orden o manera. La mezcla de reacción es mantenida a una temperatura dentro del margen de temperaturas de reacción durante un periodo de tiempo suficiente para que la reacción llegue a completarse, continuándose el mezclado para mantener en suspensión al alcoholenbisditiocarbamato que contiene zinc. La mezcla de reacción que contiene el producto puede ser empleada directamente en operaciones antifúngicas o de regulación del crecimiento de plantas, o el producto puede ser separado por filtración y purificado por lavado con agua o con metanol.

Los materiales de partida de alcanolamina empleados para preparar los compuestos complejos del invento pueden ser preparados en procedimientos convencionales por la reacción de óxido de etileno con compuesto de alcoholamina

5 en exceso. La reacción se lleva a cabo mezclando el óxido de etileno con alcoholamina en exceso en un alcohol inferior en calidad de medio de reacción. La reacción transcurre con facilidad a la temperatura y a la presión ambiente, y el producto de alcoholamina deseado se puede obtener por técnicas convencionales tales como por separación del medio de reacción y de cualesquiera materiales de partida que no hayan reaccionado. Por ejemplo, la aminoetiletanolamina puede ser preparada añadiendo óxido de etileno a un
10 exceso de etilendiamina.

Los materiales de partida de alcoholenbisditiocarbamato solubles en agua pueden ser preparados por métodos conocidos. En un método representativo, los alcoholenbisditiocarbamatos solubles de metales tales como sodio, litio
15 o potasio o de amonio son preparados por la reacción de disulfuro de carbono con etilendiamina o con 1,2-propilendiamina y con una base, que puede ser un hidróxido de metal alcalino o hidróxido de amonio. La reacción se lleva a cabo en un disolvente inerte para la etilendiamina o la 1,2-propilendiamina, tal como metanol, etanol, isopropanol o
20 agua, y se desarrolla a temperaturas desde aproximadamente 25 hasta 50°C. El producto de alcoholenbisditiocarbamato se obtiene en forma de una solución en el disolvente inerte. La solución de producto puede ser empleada directamente en la preparación de los compuestos complejos del invento, o
25 puede ser reducida de volumen por evaporación o destilación para eliminar la totalidad o parte del disolvente.

Los materiales de partida de alcoholenbisditiocarbamato de zinc empleados para preparar los compuestos complejos pueden ser preparados por métodos convencionales.
30



En un procedimiento representativo, la sal puede ser formada por la reacción metatética de una sal de zinc soluble en agua con un alcoholenbisditiocarbamato soluble en agua. La reacción se lleva a cabo en un disolvente acuoso en calidad de medio de reacción y el alcoholenbisditiocarbamato de zinc insoluble se obtiene en forma de un precipitado. Alternativamente, el alcoholenbisditiocarbamato de zinc insoluble puede ser preparado mezclando disulfuro de carbono con una solución acuosa de etilendiamina y una sal de zinc soluble en agua. El producto de alcoholenbisditiocarbamato de zinc se obtiene en forma de unprecipitado.

Los materiales de partida de alcoholenbisditiocarbamato polimetálicos que contiene zinc son miembros de una clase conocida de compuestos polímeros que pueden ser descritos como "alcoholenbisditiocarbamatos conjuntamente reaccionados". Pueden ser preparados por la reacción metatética de una sal de alcoholenbisditiocarbamato soluble en agua, tal como una sal de metal alcalino o de amonio, con una mezcla de sales solubles en agua de zinc y del metal o metales adicionales, tales como los cloruros, sulfatos, acetatos o similares. Las sales de zinc y de metal adicional se emplean en la proporción molar que se desea en el producto polimetálico. La reacción se lleva a cabo convenientemente en agua en calidad de medio de reacción. El producto precipita desde la mezcla de reacción y puede ser purificado por técnicas convencionales tales como lavado.

Los materiales de alcoholenbisditiocarbamato polimetálico que contiene zinc pueden ser caracterizados y distinguidos de mezclas de sales metálicas por sus propiedades físicas, que incluyen análisis elemental, análisis de



difracción de rayos X y análisis espectroscópico.

Los materiales de partida de alcoholenbisditio-
carbamato polimetálico que contiene zinc pueden ser prepa-
rados también por la reacción de etilendiamina ó 1,2-propi-
lendiamina, disulfuro de carbono y una mezcla de sales so-
5 lubles de zinc y del metal o metales adicionales. Dicho
procedimiento es análogo a los empleados para la preparación
de alcoholenbisditiocarbamatos de zinc.

Los siguientes ejemplos son ilustrativos del
10 invento.

Ejemplo 1. Etilenbisditiocarbamato disódico hexa-
hidratado (218,4 g; 0,6 moles) fueron disueltos en 3 litros
de agua y la solución fué mezclada a fondo con aminoetilen-
tanolamina (62,4 g; 0,6 moles). La solución fué agitada
15 mientras se añadía gradualmente a ésto una solución de cloruro
de zinc (81,77 g; 0,6 moles) en 125 ml de agua, duran-
te un periodo de aproximadamente 10 minutos. Se formó un
precipitado blanco en la mezcla de reacción durante la adi-
ción del cloruro de zinc. La mezcla de reacción fué agita-
20 da durante 30 minutos más, después de lo cual la mezcla
fué filtrada. La torta de filtración fué lavada dos veces
con agua y una vez con metanol. El producto lavado fué se-
cado en estufa a una temperatura de 40°C. El producto de
etilenbisditiocarbamato de zinc.aminoetiletanolamina (1:1)
25 se obtuvo en forma de un sólido amorfo blanco y finamente
dividido, que se encontró que era sustancialmente insolu-
ble en agua, en alcoholes y en otros disolventes orgánicos.
El producto tenía un punto de fusión de aproximadamente
133-135°C. Se encontró por análisis elemental que el produc-
30 to tenía contenidos de carbono, hidrógeno, nitrógeno, y



1969

azufre de 25,11, 4,59, 14,98 y 33,56%, respectivamente, comparado con valores teóricos de 25,36, 4,74, 14,76 y 33,74% respectivamente.

5 El anterior procedimiento se repitió, siendo las únicas variaciones la sustitución de la aminoetiletanol- amina por diclorhidrato de aminoetiletanolamina, y la adición de suficiente hidróxido de sodio para ajustar el pH de la mezcla a aproximadamente 7 inmediatamente antes de la adición del cloruro de zinc. El producto de etilenbisdi-
10 tiocarbamato de zinc.aminoetiletanolamina (1:1) se obtuvo en forma de un sólido blanco finamente dividido que resultó fundir al calentar a aproximadamente 133-134°C. La estructura del producto fué confirmada por análisis elemental.

15 El procedimiento anterior fué repetido empleando 0,028 moles de 1,2-propilenbisditiocarbamato disódico, 0,02 moles de aminoetiletanolamina y 0,028 moles de cloruro de zinc. Se obtuvo un producto de 1,2-propilenbisditioar-
20 bamato de zinc.aminoetiletanolamina (1,4:1) en forma de un sólido amorfo blanco finamente dividido, que era sustancialmente insoluble en agua y en disolventes orgánicos, y que se descomponía al calentar a aproximadamente 129°C. El análisis elemental del producto mostró que el compuesto
25 complejo tenía contenidos de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre de 25,4, 4,4, 13,2 y 35,2% respectivamente, comparado con los valores teóricos de 25,84, 4,53, 13,14 y 35,34%, respectivamente, calculados para la estructura citada.

30 Ejemplo 2. Una suspensión acuosa de etilenbisditiocarbamato de zinc fué preparada añadiendo lentamente



una solución de cloruro de zinc (88,59 g; 0,65 moles) en
125 ml de agua a una solución de etilenbisditiocarbamato
disódico hexahidratado (236,6 g; 0,65 moles) en 3 litros
de agua con vigorosa agitación. La adición se llevó a ca-
5 bo durante un periodo de aproximadamente 6 minutos. A la
suspensión agitada resultante se añadió entonces lenta-
mente; durante un periodo de aproximadamente 5 minutos,
una solución de aminoetiletanolamina (33,8 g; 0,325 moles)
en 100 ml de agua. La mezcla de reacción fué agitada en-
10 tonces durante 30 minutos, después de lo cual el sólido
allí presente fué separado por filtración y lavado, prime-
ro con agua y después con metanol. Todas las operaciones
se condujeron bajo condiciones ambientes. El sólido lava-
do fué secado durante la noche a una temperatura de 40°C,
15 rindiendo 200 g de un sólido amorfo blanco finamente divi-
dido e insoluble. La estructura del producto de etilencis-
ditiocarbamato de zin.aminoetiletanolamina (2:1) fué con-
firmada por análisis elemental.

Ejemplo 3: Una solución de 0,02 moles de cloru-
20 ro de zinc y 0,12 moles de aminoetiletanolamina en 10 ml
de agua fué mezclada con una solución de 0,02 moles de
etilenbisditiocarbamato disódico hexahidratado en aproxi-
madamente 10 ml de agua. Un sólido cristalino blanco preci-
pitó lentamente en la mezcla de reacción. La mezcla fué
25 mantenida a la temperatura y presión ambientes durante 3 a
4 horas. La torta de filtración fué lavada con agua, fué
filtrada y fué secada durante la noche en estufa a 40°C.
El producto secado de etilenbisditiocarbamato de zinc.amino-
etiletanolamina (0,5:1) se encontró que fundía a 123-125°C.
30 C, H, N, S, Zn; encontrado: 30,1, 6,1, 18,0, 27,7, 13,1;



calculado: 29,8, 6,2, 17,4, 26,5, 13,5%. El producto es sustancialmente insoluble en agua, pero forma dispersiones estables en aminoetiletanolamina acuosa.

5 Sustancialmente con los mismos procedimientos que se emplean arriba y en los ejemplos 1 y 2, etilenbisditiocarbamato disódico, cloruro de zinc y aminoetiletanolamina fueron hechos reaccionar entre si para preparar los siguientes compuestos complejos, que son caracterizados por temperaturas de fusión y por análisis elemental.

10 Etilenbisditiocarbamato de zinc.aminoetiletanolamina (3:1), que funde a 163-166°C; C, H, N, S, Zn; encontrado: 20,3, 3,3, 12,0, 41,2, 21,1%; calculado: 20,6, 3,2, 12,0, 41,3, 21,1%.

15 Etilenbisditiocarbamato de zinc.aminoetiletanolamina (4:1), que funde a 174-177°C; C, H, N, S, Zn; encontrado: 19,7, 2,9, 11,5, 42,1, 21,7%; calculado: 19,9, 3,0, 11,6, 42,5, 21,7%.

20 Etilenbisditiocarbamato de zinc.aminoetiletanolamina (6:1) que funde a 180-184°C; H, S, Zn; encontrado: 2,6, 43,6, 22,1%; calculado: 2,7, 43,7, 22,3%.

Etilenbisditiocarbamato de zinc.aminoetiletanolamina (8:1) que funde a 188-190°C, C, H, Zn; encontrado: 18,7, 2,6, 22,4%; calculado: 18,4, 2,6, 22,7%.

25 Etilenbisditiocarbamato de zinc.aminoetiletanolamina (12:1) que funde a 193-196°C; N, H, Zn; encontrado: 10,7, 2,6, 22,6%; calculado: 10,7, 2,5, 23,0%.

Etilenbisditiocarbamato de zinc.aminoetiletanolamina (16:1), que funde a 198-201°C; C, N, Zn; encontrado: 17,9, 10,7; 22,9%; calculado: 18,1, 10,6, 23,1%.

30

373582



Ejemplo 4. 0,02 moles de etilenbisditiocarbamato disódico hexahidratado y 0,019 moles de aminoetiletanolamina fueron disueltos en 100 ml de agua. Una solución de 0,019 moles de cloruro de zinc y 0,001 moles de cloruro de manganeso en 3 ml de agua fué añadida a la solución resultante con vigorosa agitación. Después que estuvo completa la adición, la mezcla fué agitada durante 30 minutos a la temperatura ambiente. La mezcla fué filtrada y la torta de filtración fué lavada cuidadosamente con agua y fué secada durante la noche en una estufa a 40°C. El producto de etilenbisditiocarbamato de zinc (95) y de manganeso, dihidratado (5). aminoetiletanolamina (1:1) se obtuvo en forma de un polvo amorfo blanco que fundía a 125°C C, H, S, Zn, Mn; encontrado: 25,1, 4,7, 34,2, 16,6, 0,7; calculado: 25,0, 4,7, 34,1, 16,5, 0,7%.

Sustancialmente por el mismo procedimiento, se prepararon los siguientes compuestos complejos.

Etilenbisditiocarbamato de zinc (95) y de manganeso dihidratado (5). aminoetiletanolamina (8:1) fué preparado en forma de un polvo amorfo de color púrpura claro insoluble, que fundía a 164-167°C, por la reacción de 0,020 moles de etilenbisditiocarbamato disódico, 0,001 moles de cloruro de manganeso, 0,019 moles de cloruro de zinc y 0,0024 moles de aminoetiletanolamina en solución acuosa.

Etilenbisditiocarbamato de zinc (95) y de cobre (5). aminoetiletanolamina (1:1) se obtuvo en forma de un producto insoluble de color tostado que fundía a 129-132°C, por la reacción de 0,019 moles de cloruro de zinc y 0,019 moles de aminoetiletanolamina, 0,001 mol de cloruro cúprico



y 0,020 moles de etilenbisditiocarbamato disódico. H, N, S; encontrado: 4,5, 14,5, 33,9; calculado: 4,7, 14,6, 34,2%.

5 Ejemplo 5. Una solución de 0,16 moles de amino-etiletanolamina y 0,02 moles de cloruro de zinc en 50 ml de metanol fué añadida gota a gota a una solución de 0,02 moles de etilenbisditiocarbamato disódico hexahidratado en 75 ml de metanol con vigorosa agitación. Se formó un precipitado blanco inmediatamente después de la adición. Después, la mezcla resultante fué agitada durante 30 minutos más, después de lo cual fué filtrada. La torta de filtración fué lavada con metanol y fué secada durante la noche en estufa a 40°C. El producto de etilenbisditiocarbamato de zinc.aminoetiletanolamina (0,5:1) se obtuvo en forma de un sólido finamente dividido, amorfo y blanco, que era sustancialmente insoluble en agua y en disolventes orgánicos, y que puede ser recogido en aminoetiletanolamina acuosa. Se encontró que el producto fundía a 123-125°C. C, H, N, S; encontrado: 29,9, 6,0, 17,7, 27,1; calculado: 29,8, 6,2, 17,4, 26,5%.

15 20 Sustancialmente por el mismo procedimiento, se prepararon los siguientes compuestos complejos.

25 Etilenbisditiocarbamato de zinc (95) y de cobalto (5).aminoetiletanolamina (3:1) se obtuvo en forma de un polvo insoluble de color verde lodo, que funde a 164-166°C, empleando 0,019 moles de cloruro de zinc, 0,007 moles de aminoetiletanolamina y 0,001 moles de cloruro de cobalto en el anterior procedimiento.

30 El etilenbisditiocarbamato de zinc (50) y de cobalto (50).aminoetiletanolamina (1:1) se obtuvo en forma de un polvo insoluble verde, que se descompone sin fundir



a 185-189°C, empleando 0,01 moles de cloruro de zinc, 0,01 moles de aminoetiletanolamina y 0,01 moles de cloruro de cobalto en el anterior procedimiento.

5 Ejemplo 6. 0,4 moles de etilenbisditiocarbamato
disódico hexahidratado y 0,36 moles de aminoetiletanolami-
na fueron disueltos en 2 litros de agua. A esta solución
se añadió lentamente, con vigorosa agitación, una solución
de 0,36 moles de cloruro de zinc, 0,012 moles de cloruro
10 férrico, 0,008 moles de cloruro cúprico y 0,02 moles de
cloruro de manganeso en 60 ml de agua. Después que estuvo
completa esta adición, la mezcla fué agitada a la tempera-
tura ambiente durante aproximadamente 0,5 horas. Se formó
un precipitado sólido durante el mezclado y la agitación.
La mezcla fué filtrada y la torta de filtración fué lava-
15 da con agua y fué secada durante la noche en estufa a 40°C.
El etilenbisditiocarbamato de zinc (90) y de hierro III
(3), de cobre (2) y de manganeso dihidratado (5). aminoetil-
etanolamina (1:1) se obtuvo en forma de un polvo amorfo in-
soluble de color crudo, que fundía a 124-127°C. C, H, N;
20 encontrado: 24,4, 4,4, 14,4; calculado: 24,7, 4,6, 14,4%.

El procedimiento anterior se repitió sin variación
sustancial aparte de los cambios indicados en los reacti-
vos citados para preparar los siguientes compuestos comple-
jos. La estructura de cada producto es confirmada por aná-
25 lisis elemental.

El etilenbisditiocarbamato de zinc (90) de manga-
neso dihidratado (5) y de hierro III (5). aminoetiletanola-
mina (4:1) se obtuvo en forma de un polvo insoluble de co-
lor gris carbón, que funde a 158-161°C, empleando 0,09 mo-
30 les de aminoetiletanolamina y 0,020 moles de cloruro férrico

373582



y omitiendo el cloruro cúprico en el anterior procedimiento.

5 El etilenbisditiocarbamato de zinc (70) y de hierro III (30).aminoetiletanolamina (1:1) se obtuvo en forma de un polvo insoluble de color gris carbón, que funde a 138-142°C, empleando 0,28 moles de cloruro de zinc y 0,28 moles de aminoetiletanolamina y 0,12 moles de cloruro férrico y omitiendo el cloruro cúprico y el cloruro de manganeso en el anterior procedimiento.

10 El etilenbisditiocarbamato de zinc (70) y de níquel (30).aminoetiletanolamina (1:1) se obtuvo en forma de un polvo insoluble gris, que funde a 124-127°C, empleando 0,28 moles de cloruro de zinc y 0,28 moles de aminoetiletanolamina y 0,12 moles de cloruro de níquel y omitiendo los
15 cloruros de manganeso, férrico y cúprico en el anterior procedimiento. H, N; encontrado: 4,11, 13,73; calculado: 4,16, 13,75%.

Ejemplo 7. 0,6 moles de etilenbisditiocarbamato disódico hexahidratado fueron disueltos en 3 litros de agua,
20 y la solución resultante es mezclada con agitación con 0,05 moles de 2- \overline{Z} -(2-aminoetilamino)etilamino \overline{Z} etanol. Una solución de 0,6 moles de cloruro de zinc en 125 ml de agua es añadida a la mezcla con agitación durante un periodo de 10 minutos. Después de que está adición está completa, la mezcla es agitada durante aproximadamente 0,5 horas. La mezcla es filtrada y la torta de filtración es lavada con
25 agua y es secada durante la noche a una temperatura de 40°C. El producto de etilenbisditiocarbamato de zinc.2- \overline{Z} -(2-aminoetilamino)etilamino \overline{Z} etanol (12:1) se obtuvo en forma de
30 un polvo insoluble blanco que funde a 178-181°C. C, H, N;



encontrado: 18,7, 2,6, 10,7; calculado: 18,8, 2,6, 11,0%.

El anterior procedimiento se repitió sin variaciones sustanciales aparte de los cambios indicados en las cantidades de los reactivos citados, para preparar los siguientes compuestos complejos. La estructura de cada producto fué confirmada por análisis elemental.

El etilenbisditiocarbamato de zinc.2- $\overline{2}$ -(2-aminoetilamino)-etilamino/etanol (6:1) se obtuvo en forma de un polvo insoluble blanco que funde a 171-174°C, empleando 0,1 moles de 2- $\overline{2}$ -(2-aminoetilamino)etilamino/etanol.

El etilenbisditiocarbamato de zinc.2- $\overline{2}$ -(2-aminoetilamino)etilamino/etanol (3:1) se obtuvo en forma de un polvo insoluble blanco, que funde a 156-158°C, empleando 0,2 moles de 2- $\overline{2}$ -(2-aminoetilamino)etilamino/etanol.

H, N, Zn; encontrado: 3,6, 12,4, 19,87; calculado: 3,6, 12,95, 20,15%.

Ejemplo 8. 0,4 moles de etilenbisditiocarbamato disódico hexahidratado y 0,36 moles de aminoetiletanolamina fueron disueltos en 2 litros de agua. A esta solución se añadió lentamente, con vigorosa agitación, una solución de 0,36 moles de cloruro de zinc y 0,04 moles de cloruro de manganeso en 60 ml de agua. Se utilizaron las condiciones ambientes. Después que estaba completa esta adición, la mezcla fué agitada durante aproximadamente 0,5 horas, tiempo durante el cual se formó un precipitado sólido. La mezcla fué filtrada y la torta de filtración fué lavada con agua y fué secada durante la noche en estufa a 40°C. El producto de etilenbisditiocarbamato de zinc (90) y de manganeso dihidratado (10).aminoetiletanolamina (1:1) se obtuvo en forma de un polvo amorfo insoluble de color pardo

30 Dic 1969

claro que funde a 129°C. C, H; encontrado: 24,4, 4,6; calculado: 24,55, 4,63%.

5 El procedimiento anterior se repitió sin variación sustancial aparte de los cambios indicados en las cantidades de los reactivos citados para preparar los siguientes compuestos complejos. La estructura de cada producto fué confirmada por análisis elemental.

10 El etilenbisditiocarbamato de zinc (80) y de manganeso dihidratado (20).aminoetiletanolamina (1:1) se obtuvo en forma de un polvo insoluble de color pardo claro, que funde a 142-144°C, empleando 0,32 moles de cloruro de zinc y 0,32 moles de aminoetiletanolamina y 0,08 moles de cloruro de manganeso.

15 El etilénbisditiocarbamato de zinc (70) y de manganeso dihidratado (30).aminoetiletanolamina (1:1) se obtuvo en forma de un polvo insoluble de color pardo claro, que funde a 141-144°C, empleando 0,28 moles de cloruro de zinc y 0,28 moles de aminoetiletanolamina y 0,12 moles de cloruro de manganeso.

20 El etilenbisditiocarbamato de zinc (60) y de manganeso dihidratado (40).aminoetiletanolamina (1:1) se obtuvo en forma de un sólido insoluble pardo, que funde a 137-140°C, empleando 0,24 moles de cloruro de zinc y 0,24 moles de aminoetiletanolamina y 0,16 moles de cloruro de manganeso.

25 El etilenbisditiocarbamato de zinc (50) y de manganeso dihidratado (50).aminoetiletanolamina (3:1) se obtuvo en forma de un polvo insoluble de color pardo-púrpura que funde a 153-155°C, empleando 0,20 moles de cloruro de zinc, 0,067 moles de aminoetiletanolamina y 0,20 moles de



cloruro de manganeso.

El etilenbisditiocarbamato de zinc (30) y de manganeso dihidratado (70).aminoetiletanolamina(3:1) se obtuvo en forma de un polvo insoluble pardo que funde a 158-161°C empleando 0,12 moles de cloruro de zinc, 0,04 moles de aminoetiletanolamina y 0,28 moles de cloruro de manganeso.

H, N, Zn; encontrado: 3,3, 10,0, 42,6; calculado: 3,3; 10,1, 42,2%.

Los compuestos complejos del invento pueden ser utilizados para alterar el crecimiento de plantas, incluyendo tanto plantas fúngicas como las plantas superiores. Así, los compuestos complejos son empleados ventajosamente para reprimir ataque por hongos o para estimular el crecimiento, o ambas cosas, de plantas superiores representativas tales como almendro, manzano, albaricoquero, plátano, cerezo, peral, melocotonero, parra, zanahoria, tomate, berza, pepino, melonero, espinaca, patata, remolacha, maiz, tabaco y otras plantas de cosecha, así como arbustos ornamentales y plantas con flor y hierbas de césped. En dichas operaciones, la planta superior o la parte de planta es puesta en contacto con una cantidad alteradora del crecimiento de la planta de un compuesto complejo del invento.

Dicha cantidad alteradora del crecimiento de la planta es al menos una cantidad antifúngica o una cantidad estimuladora del crecimiento, dependiendo de los efectos o combinación de efectos que se han de producir. Es esencial que dicha cantidad antifúngica o estimuladora del crecimiento sea menor que una cantidad fitotóxica. Por ejemplo, cuando se aplican a plantas en crecimiento, cantidades de aplicación por encima de aproximadamente 27,8 kg de compuesto

23.12.69



complejo por hectárea son generalmente innecesarias para
obtener buenos resultados antifúngidos y estimuladores del
crecimiento, y pueden producir respuestas fitotóxicas e in-
hibición del crecimiento de muchas plantas superiores. Se
5 puede obtener excelente represión de hongos y estimulación
del crecimiento de plantas superiores cuando los compuestos
complejos son aplicados a las porciones situadas por enci-
ma de la tierra de plantas superiores en cantidades desde
0,0045-3,36 kg de compuesto complejo por hectárea o cuando
10 porciones aéreas de plantas superiores son puestas en con-
tacto con composiciones que contienen desde 25 a 2400 o más
partes en peso de compuesto complejo por complejo por millón
de partes en peso de composición total. Similarmente, la
aplicación de compuestos complejos a semillas de plantas
15 superiores en cantidades desde 0,03 a 1% en peso de compues-
to complejo basadas en el peso de las semillas, proporciona
excelente represión de hongos sin inhibir la germinación
de las semillas y el crecimiento de las plantas a partir
de ellas.

20 Los compuestos complejos pueden ser empleados en
su forma no modificada o pueden ser empleados en composicio-
nes que comprenden aditivos y coadyuvantes, preferiblemen-
te un coadyuvante no fitotóxico. El termino "coadyuvante no
fitotóxico" se refiere a coadyuvantes de fungicidas conven-
25 cionales que no son sustancialmente perjudiciales para ho-
jas, raíces, flores, frutos y similares de plantas, y que
no inhiben sustancialmente el crecimiento de las plantas
en los grados de aplicación de compuestos complejos compa-
tibles con buena actividad alteradora del crecimiento de
30 las plantas. Dichas composiciones pueden contener desde



de plantas de minerales traza; y herbicidas para antes del brote o para después del brote tales como los ácidos fenoxialifáticos halogenados, dinitrosec butilfenol, 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea y similares. Cuando los compuestos complejos se emplean para tratar plantas superiores, cualesquiera otros agentes activos se seleccionan para proporcionar una composición que proporcionará los efectos adicionales deseados, tales como represión de insectos babosas, nemátodos y malas hierbas, sin afectar desfavorablemente a la especie de planta tratada.

Las composiciones pueden ser formuladas también en forma de polvos humectables incluyendo agentes dispersantes tensioactivos iónicos o no iónicos. Un grupo preferido de composiciones incluye las que comprenden un compuesto complejo y un agente dispersante tensioactivo. El término "agente dispersante tensioactivo" se emplea aquí para incluir todos los agentes que son capaces de actuar como superficie interfacial entre los compuestos complejos y agua o un líquido orgánico como medio de dispersión, facilitando de esta manera la dispersión del compuesto complejo en agua o en líquido orgánico para formar composiciones de concentrados dispersables o similares. Las composiciones preferidas que comprenden un compuesto complejo y un agente dispersante tensioactivo pueden ser composiciones de tratamiento que contienen de 0,0001 a 2% ó más en peso del compuesto complejo, o pueden ser composiciones concentradas que contienen desde 2 hasta 98% en peso de un compuesto complejo. Las composiciones concentradas pueden ser diluidas, por la adición de agua, disolventes orgánicos aditivos, coadyuvantes no fitotóxicos y similares, para prepa-



rar las composiciones de tratamiento definitivas.

Otro grupo preferido de composiciones incluye las que comprenden un compuesto complejo y un estabilizador de dispersión. El término "estabilizador de dispersión" se emplea aquí para incluir aquellos agentes que actúan favoreciendo la dispersión de los compuestos complejos en sistemas líquidos acuosos u orgánicos y para inhibir la sedimentación de sólidos desde ellas, y que actúan generalmente aumentando la viscosidad del medio de dispersión líquido. Dichos estabilizadores de dispersión contribuyen también al mantenimiento de los compuestos complejos activos sobre partes de plantas o similares cuando las composiciones son empleadas como aerosoles o pulverizaciones. Estabilizadores de dispersión representativos que pueden ser empleados incluyen ácido algínico, albúmina de sangre, carboximetilcelulosa, caseína, gluten, almidón, poliacrilamidas lineales y/o reticuladas, gomas naturales y artificiales tales como goma arábica, goma guar, hidroxipropilmetilcelulosa y hidroxipropilcelulosa, pectinas, gelatina y similares, y mezclas compatibles de las mismas. Composiciones que comprenden un compuesto complejo y desde 0,25 a 20% de un estabilizador de dispersión proporcionan excelentes resultados de alteración del crecimiento de plantas, en dispersiones líquidas. Dichas composiciones proporcionan depósitos de cantidades aumentadas de compuestos complejos sobre partes de plantas cuando son aplicadas de forma de aerosoles o pulverizaciones en dosis de aplicación dadas. Las composiciones de aerosol que contienen un compuesto complejo y desde aproximadamente 0,25 a aproximadamente 20% en peso de un estabilizador de dispersión seleccionado de

23.12.69

- 31 -

373582



1969

los éteres de alcoholo inferior y de hidroxí alcoholo inferior-celulosa, en que alcoholo inferior es metilo, etilo o propilo, son particularmente preferidas, y la hidroxí-propilmetilcelulosa es un estabilizador de dispersión a elegir preferiblemente.

5

En una operación representativa, se obtiene excelente represión del organismo de tizón tardío, *Phytophthora infestans*, cuando las plantas de tomate son tratadas con una composición acuosa que contiene uno de los productos etilenbisditiocarbamato de zinc.aminoetiletanolamina (1:1), etilenbisditiocarbamato de zinc.aminoetiletanolamina (8:1) etilenbisditiocarbamato de zinc.aminoetiletanolamina (16:1), etilenbisditiocarbamato de zinc.2-2-(2-aminoetilamino)etil aminoetanol (2:1), 1,2-propilenbisditiocarbamato de zinc.aminoetiletanolamina (1,4:1) como el único agente activo en el mismo y en una concentración de 1200 partes en peso de compuesto complejo por millón de partes en peso de composición. En dichas operaciones, las composiciones son aplicadas como aerosoles o pulverizaciones a las porciones situadas encima de la tierra de plantas de tomate y las plantas son inoculadas después de esto con una suspensión de esporas susceptibles de vivir de *Phytophthora infestans* (tizón tardío). Plantas similares, no tratadas de esta manera con un compuesto complejo, son inoculadas similarmente para servir de testigos. Todas las plantas son mantenidas durante 4 días bajo condiciones de temperatura y de alta humedad que conducen al crecimiento del organismo fúngico. Las observaciones de las plantas tratadas con un compuesto complejo del invento muestran excelente represión del ataque por hongos y evitación de la infestación con Phyto-

10

15

20

25

30

30 D 

phthora infestans, siendo saludables y creciendo vigorosa-
mente las plantas tratadas, mientras que las plantas tes-
tigo no tratadas muestran una grave infestación con hon-
gos con correspondiente daño para las plantas.

5 En una operación representativa similar, se ob-
tienen excelentes represiones de Plasmophora viticola cuan-
do las porciones por encima de la tierra de plantas de vid
son tratadas con composiciones de aerosol o pulverización
acuosas que contienen uno de los productos etilenbisditio-
10 carbamato de zinc (95) y de cobre (5).aminoetiletanolamina
(1:1), etilenbisditiocarbamato de zinc (60) y de manganeso
dihidratado (40).aminoetiletanolamina (1:1), etilenbisdi-
tiorcarbamato de zinc (95) y de níquel (5).aminoetiletanola-
mina (1:1),o etilenbisditiocarbamato de zinc (90) de manga-
15 neso dihidratado y (5) y de hierro III (5).aminoetietanoia-
mina (4:1) como el único ingrediente activo en el mismo en
una concentración de 600 partes por millón, y las plantas
son inoculadas después de ésto con esporas susceptibles
de vivir de Plasmophora viticola, el organismo de mildiú
20 velloso. Se observa que las plantas tratadas están en un
estado de crecimiento saludable vigoroso durante todo el
periodo de ensayo.

 En otras operaciones representativas suspensiones
acuosas que contienen 600 partes por millón de uno de los
25 productos etilenbisditiocarbamato de zinc.aminoetiletanol-
amina (1:1) o 1,2 propillendisditiocarbamato de zin.z.amino-
etiletanolamina (1:1) son aplicadas a porciones de las hojas
de plantas de haba joven. Las suspensiones son aplicadas
en forma de gotitas uniformes de 50 microlitros cada una
30 y son dejadas secar durante la noche. Después, las plantas

373582



de haba son inoculadas por toda la superficie de la hoja con esporas susceptibles de vivir de roña de haba (*Uromyces phaseoli*) y son mantenidas durante una semana bajo condiciones que conducen al crecimiento de *Uromyces phaseoli*.

5 Plantas no tratadas similares son inoculadas de modo similar y son conservadas para servir como testigos. Al final del periodo de ensayo, las plantas testigo muestran una erupción extendida ampliamente de pústulas de *Uromyces phaseoli* por toda la superficie de las hojas inoculadas.

10 Las observaciones de las plantas tratadas muestran zonas libres de pústulas de la superficie de hojas que rodean a cada porción tratada con un compuesto complejo y que se extienden aproximadamente 2 cm más allá de dichas porciones tratadas. Dichos resultados indican redistribución y

15 traslación del compuesto complejo a través de la estructura de la planta sin pérdida significativa de actividad antifúngica. En otras operaciones representativas, plantas de vid saludables maduras de la variedad Carignan son pulverizadas tres veces en el periodo de florecimiento de las

20 vides aproximadamente a intervalos de una semana con una suspensión acuosa que contiene 0,1125 kg (0,12% en peso) de etilenbisditiocarbamato de zinc.aminoetiletanolamina (1:1) por cada 100 litros, siendo aplicada la pulverización en una cantidad alteradora del crecimiento de las plan-

25 tas de aproximadamente 945 litros por hectárea. Plantas de vid similares son mantenidas sin tratar para servir como testigos. No se detecta daño para ninguna de las plantas y al final de la estación de crecimiento, se determina el rendimiento y la calidad de la fruta. Se encuentra que las

30 plantas testigo producen aproximadamente 5,5 kg de uva por

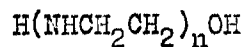


5 viña, siendo aproximadamente 22,5% de dichas uvas de calidad de mercado o comercial número 1. Las plantas tratadas con etilenbisditiocarbamato de zinc.aminoetiletanolamina (1:1) se encuentra que producen aproximadamente 9,8 kg de uva por viña, siendo aproximadamente 44% de dichas uvas de calidad número 1.

REIVINDICACIONES

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

20 1.- Un procedimiento para producir un compuesto complejo de alcohilenbisditiocarbamato.alcanolamina que contiene metal, en el cual el metal está constituido por al menos 30% en moles de zinc y no más de 70% en moles de uno o más de los metales manganeso, níquel, hierro, cobalto y cobre; la alcanolamina tiene la fórmula



25 en la que n representa 2 ó 3; y la proporción molar de zinc a la alcanolamina es de 0,5:1 a 16:1, caracterizado por hacer reaccionar un alcohilenbisditiocarbamato de metal alcalino o de amonio, soluble en agua, una sal de zinc soluble en agua o una mezcla de sales solubles en agua de zinc, 30 y uno o más de los metales manganeso, níquel, hierro, co-

30 DIC 1969

balto, y cobre, y una alcanolamina que tiene la fórmula anterior.

5 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en un disolvente inerte.

3.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en un medio acuoso o alcohólico, a una temperatura dentro del margen entre 10 y 50°C.

10 4.- Un procedimiento para producir un compuesto complejo de alcoholenbisditiocarbamato.alcanolamina.

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

15 Esta Memoria consta de treinta y seis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

80 DIC. 1969

P.A.

Alberto de Elzagu
For Federa

373582