

71-29-SPA
EX-GB-II



404939

nº 404.939

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

ROHM AND HAAS COMPANY

entidad norteamericana, domiciliada en
Independence Mall West, Filadelfia, Pen-
silvania 19105, U.S.A., relativa a:

"METODO DE PREPARAR UNA COMPOSICION PES-
TICIDA ESTABILIZADA Y PROCEDIMIENTO DE
CONTROLAR ACAROS Y/U HONGOS"

=====

Inventor: John Howard Eckfeldt

Prioridad: Solicitud de patente en U.S.A. nº
161.451 de fecha 12 julio 1971.



404939

Int. Cl. C07C ; A01N

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a la estabilización de ésteres de alquildinitrofenilo ejemplificados por el dinocap, especialmente cuando están combinados en formulaciones en polvo, incluyendo mezclas con sales metálicas de ácidos alquilenbisditiocarbámicos. La invención se refiere en particular a la provisión de composiciones fungicidas-acaricidas estables durante el almacenado y al control, con éstas, de hongos y/o ácaros. - - - - -

5.

El empleo del dinocap (químicamente, los distintos isómeros de dinitrocaprillfenilcrotonato) se ha establecido por todo el mundo desde hace muchos años como un acaricida eficaz y un fungicida de espectro limitado. En los últimos años, se ha combinado con las sales metálicas, (y sus complejos metálicos), también muy empleadas, de ácidos etilenbisditiocarbámicos, que son ampliamente conocidas como fungicidas de espectro más amplio. - - - - -

10.

15.

En particular, el mancozeb, un maneb complejado con zinc, se ha combinado, recientemente y con éxito, con dinocap para el uso en plantaciones de manzanos, con notable éxito comercial. La mezcla se presenta al mercado como fungicida-acaricida. - - - - -

20.

4-49391



Existe un eventual problema en el uso comercial en expansión de este pesticida combinado. Este problema implica la tendencia del componente dinocap a la hidrólisis para dar el correspondiente dinitrocaprilfenol. Puede hacerse la hipótesis de que el componente fungicida carbamato o un producto de descomposición natural del mismo, puede ser un catalizador para esta hidrólisis. La humedad necesaria se halla usualmente disponible a partir de la humedad del aire ambiente. En cualquier caso, es deseable la inclusión de un aditivo que mejore la estabilidad química del componente dinocap con el envejecido, de modo que se reduzca o evite el peligro del almacenado. - - - - -

5.

10.

Según la invención se provee un método de preparar una composición pesticida estabilizada que comprende sintetizar un éster de alquildinitrofenilo por esterificación y nitración de un compuesto fenólico de partida y formar una mezcla íntima de dicho éster y de una cantidad estabilizante de por lo menos un miembro que se elige del grupo constituido por ácido maleico, anhídrido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido ftálico, cloruro de crotonilo y anhídrido citracónico. - - - - -

15.

20.

Según otro aspecto de la invención, se provee un procedimiento de controlar ácaros y/u hongos, en cultivos, cosechas y similares, caracterizado porque comprende aplicarles una composición pesticida estabilizada que comprende un éster de alquildinitrofenilo que tiene mezclado íntimamente consigo una cantidad estabilizante de por lo menos

25.

404939



un miembro elegido del grupo formado por ácido maleico, an-
hídrido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido ftálico,
cloruro de crotonilo y anhídrido citracónico. - - - - -

5. La utilidad de las composiciones estabilizadas
preparadas según la invención se ilustra por medio de los
datos de los planos anexos, en los cuales: - - - - -

La FIGURA 1 es una gráfica a escala semilogarítmi-
ca del efecto de determinados estabilizantes sobre el por-
centaje de hidrólisis del dinocap formulado, - - - - -

10. La FIGURA 2 es una gráfica a escala semilogarítmi-
ca del efecto, sobre el porcentaje de hidrólisis, de concen-
traciones variables del ácido maleico, actualmente preferi-
do, en las formulaciones de dinocap, y - - - - -

15. La FIGURA 3 es una gráfica a escala semilogarítmi-
ca que ilustra el tiempo necesario para que se produzca el
50 por ciento de hidrólisis del dinocap, en función de una
concentración variable de ácido maleico. - - - - -

20. Usualmente las composiciones estabilizadas prepa-
radas según la presente invención comprenden una parte menor
(es decir, menos del 50% en peso) de un éster de alquildini-
trofenilo que es susceptible de hidrólisis, frecuentemente
en presencia de una parte mayor (es decir, más del 50% en
peso) de un segundo componente pesticida, tal como una sal
metálica de un etilenbisditiocarbamato (por ejemplo, un ma-
25. neb complejoado con zinc) o de un vehículo inerte, incorpo-

404939



rándose, en mezcla íntima con éstos, una cantidad estabilizante, del orden de 0,5 a 10,0 por ciento en peso de la mezcla final, preferentemente de 1,0 a 5,0 por ciento, de uno o más de los estabilizantes especificados. - - - - -

5. Son ejemplos de ésteres de alquildinitrofenilo: -

crotonato de caprildinitrofenilo (dinocap)

dinocap-4

dinocap-6

crotonato de seg-butildinitrofenil-2-metilo

10. carbonato de seg-butildinitrofenilisopropilo

carbonato de metilheptildinitrofenilmetilo

15. Las composiciones representativas estabilizadas según esta invención comprenden típicamente de 85 a 94 partes en peso de la sal metálica, de 5 a 10 partes en peso del éster, por ejemplo el crotonato, y de 0,5 a 10% en peso del estabilizante o estabilizantes. - - - - -

20. En ensayos físicos, las composiciones fungicidas-acaricidas estabilizadas presentan substancialmente las mismas propiedades físicas y biológicas iniciales que las composiciones no estabilizadas, cuando se preparan inicialmente. En algunos casos, estas composiciones estabilizadas tienen tiempos de humectación menores. Después de envejecidos, los materiales estabilizados son substancialmente menos fitotóxicos que los controles no modificados, debido a
25. la inhibición de la hidrólisis que se da usualmente en este período. - - - - -

404939



La siguiente descripción ejemplifica la presente invención. Los porcentajes lo son en una base de peso. --

EJEMPLO I

En un plato de evaporación se mezclan: - - - - -

- 5. Karathane técnico (dinocap)* 6,4 g
- Surfactante *** 2,0 g

Entonces se incluyen 2,4 g de los estabilizantes.

Después de que todo está bien mezclado, se añaden en porciones: - - - - -

- 10. Dithane M-45 **** 89,2 g

El conjunto se mezcla cuidadosamente con una espátula y luego se mezcla durante un minuto con una mezcladora Waring. - - - - -

- 15. * Grado técnico de dinocap fabricado por Rohm and Haas Company y vendido bajo la marca registrada KARATHANE de esta compañía. - - - - -

- 20. *** Los surfactantes adecuados son no iónicos, tales como aductos de octilfenol óxido de etileno, como los vendidos como Triton X-45 y Triton X-100, siendo la marca Triton una marca registrada de Rohm and Haas Company. - - - - -

- 7 -
404939



~~REFER~~ Un grado técnico de mancozeb suministrado por Rohm and Haas Company, siendo la marca DITHANE una marca registrada de esta compañía. - - - - -

Las cargas de la mezcladora se dividen, se colocan en tarros con tapa roscada y se envejecen a temperatura ambiente y a 50°C. A intervalos de tiempo se separan partes de las muestras envejecidas, se extraen con acetona y los extractos se analizan por medio de la cromatografía gas-líquido por lo que se refiere a los dinitrocaprilfenoles y a los correspondientes crotonatos. A partir de estos datos se calcula la hidrólisis porcentual. - - - - -

En la Tabla I se indican los resultados para las muestras envejecidas a 50°C: - - - - -

TABLA I

15.	<u>Aditivo</u>	<u>% Hidrólisis de dinocap</u>				
		<u>Días a 50°C</u>				
		<u>7</u>	<u>21</u>	<u>34</u>	<u>42</u>	<u>56</u>
	Control (sin aditivo)	20	24	N.E.	51	49
	0,5% de anhídrido maleico	16	N.E.	N.E.	59	N.E.
	2,4% de anhídrido maleico	6	8	N.E.	12	9
20.	Control	25	N.E.	52	N.E.	52
	2,4% de anhídrido maleico	12	N.E.	18	N.E.	18
	Control	N.E.	31	37	N.E.	
	2,4% de cloruro de crotonilo	N.E.	9	12	N.E.	
25.	Control	25 ^{*E}	N.E.	52	N.E.	
	2,4% de ácido maleico	12 ^{*E}	27	18	N.E.	

*E Determinado a los seis días
N.E. = No ensayado

- 8 -
404939



5. Después de 42 días a temperatura ambiente (25°C) una muestra de control presentó una hidrólisis del 16% y la muestra con 2,4% de anhídrido maleico presentó sólo una hidrólisis del 5%; mientras que después de 71 días las mismas muestras dieron 14% y 4% respectivamente. Después de 69 días, otra muestra de control dió 18%, dando 8% la muestra con 2,4% de ácido maleico. Después de 46 días, una muestra de control presentó 13%, mientras que una muestra con 2,4% de cloruro de crotonilo dio una hidrólisis del 4%. - - - -

10.

EJEMPLO II

15. Se constituyó una serie de combinaciones de dinocap y mancozeb como sigue. El dinocap y el surfactante se mezclaron y se dispersó en la mezcla el estabilizante candidato adecuado finamente molido. Esta premezcla de dinocap se mezcló entonces con el mancozeb en una mezcladora Waring durante un minuto. La formulación de control era como sigue:

Mancozeb (Dithane M-45)	90,4
Dinocap (Karathane)	7,6
Surfactante	2,0

20.

En las formulaciones de ensayo, los porcentajes de mancozeb indicados en la siguiente Tabla II se substituyeron por uno de los siguientes productos: - - - - -

25.

Anhídrido maleico
Acido maleico
Anhídrido itacónico

4594939



Cloruro de crotonilo

Anhídrido ftálico

Las cinco formulaciones se encerraron herméticamente en frascos de vidrio y se mantuvieron a 50°C. Se analizaron a intervalos por lo que se refiere a los fenoles libres y a los ésteres de crotonato y se calculó la hidrólisis porcentual. Los resultados se indican en la Tabla II. Dado que puede esperarse que la hidrólisis sea una reacción de orden pseudoprimerero, el logaritmo del porcentaje no hidrolizado (ordenadas) se punteó en función de los días a 50°C (abscisas), en la Figura 1. Las pendientes de estas líneas demuestran que el anhídrido maleico (◻), el ácido maleico (△), el anhídrido ftálico (X), el anhídrido itacónico (◇) y el cloruro de crotonilo (•) reprimen notoriamente la hidrólisis del dinocap. En esta Figura 1, ⊙ representa el control y se supone que la cantidad de maleico y análogos es del 2%, con envejecido a 50°C. - - - - -

TABLA II

<u>Aditivo</u>	<u>% hidrólisis, 50°C durante:</u>	
	<u>15 días</u>	<u>68 días</u>
Ninguno	26	53
Anhídrido maleico (2,4% en peso)	4	8
Acido maleico (2,8% en peso)	11	23
Acido itacónico (2,4% en peso)	13	31
Cloruro de crotonilo (2,4% en peso)	9 ^a	12 ^b
Anhídrido ftálico (3,6% en peso)	10 ^c	40 ^d

404939



- a) determinado a los 21 días
- b) determinado a los 30 días
- c) determinado a los 9 días
- d) determinado a los 79 días

5.

EJEMPLO III

Se prepararon formulaciones similares, en las cuales la cantidad de ácido maleico añadido era de 0, 1,4, 1,9, 2,4 y 2,9 partes por 100 de formulación. Las formulaciones se colocaron en frascos hermetizados, se expusieron a 70°C y se determinó a intervalos el porcentaje de hidrólisis. Los resultados se ilustran gráficamente en la Figura 2. De la Figura 2, se estimó para cada nivel el t_{1/2} o tiempo en que se hidrolizó el 50% del dinocap. El logaritmo de t_{1/2} (en días) se puntuó en función del porcentaje de ácido maleico (Δ) en la Figura 3. Es obvio que el grado de estabilización depende directamente de la cantidad añadida de ácido maleico. Obsérvese que un 0,5% aumentará la semivida en 33%. Un nivel de 10% constituye un nivel superior práctico, sobre la base del coste y la minimización de dilución indebida de la formulación. - - - - -

10.

15.

20.

Aunque, de manera general, se emplea convenientemente un solo componente estabilizante, pueden utilizarse en combinación, dentro de los límites u órdenes dados, según se optimice por medio de ensayos de rutina. - - - - -

25.

EJEMPLO V

Para estudiar el uso de ácido y anhídrido maleico

404939 E7



con substratos del dinocap distintos del mancozeb, se preparó una serie de polvos humectables de dinocap, basados en la fórmula siguiente: - - - - -

	Karathane técnico	26,0
5.	Triton GR-5 ^a	5,0
	Dispersante ^b	3,0
	Diluex ^c	33,0
	Zeolex 23 ^d	33,0

10. El Diluex y el Zeolex 23 son extensores bien conocidos para pesticidas. Partes de los extensores se substituyeron por ácido maleico o anhídrido maleico, según se indica. Todas las muestras se encerraron herméticamente en tarros, se calentaron a 70°C durante 15 días y se analizaron por lo que se refiere al porcentaje hidrolizado.

15. Los resultados se indican en la Tabla III siguiente: - - - - -

TABLA III

	<u>Maleico</u>	<u>% hid.</u>
	Ninguno	64
	anhídrido 1,0%	40
20.	anhídrido 1,5%	42
	anhídrido 2,0%	38
	ácido 1,4%	42
	ácido 1,9%	35
	ácido 2,4%	29

25. a) El surfactante, sulfosuccinato de dioctilsodio, suministrado por Rohm and Haas Company, Filadelfia.

- 12 -
404939



5. b) Sal sódica del copolímero de ácido maleico y diisobutileno.
c) Un polvo grisáceo-blanco finamente dividido procedente de floridin mineral, suministrado por la Floridin Company.
d) Un pigmento reforzador del blanco, fabricado por J.M. Huber Corporation.

10. Los datos de la Tabla III demuestran que los estabilizantes de pesticidas expuestos estabilizan el dinocap cuando se formulan en mezcla con extensores representativos.

EJEMPLO VI

Se substituyó el mancozeb por zineb en el proceso del Ejemplo II. Los datos de estabilidad resultantes se indican en la Tabla IV. - - - - -

15.

TABLA IV

Porcentaje de dinocap hidrolizado

<u>% ácido maleico</u>	<u>Inicial</u>	<u>1 día 70°C</u>	<u>5 días 70°C</u>	<u>5 días 50°C</u>
0	10	68	--	68
2,0	7	--	88	16

20.

25. Los datos indican que el dinocap es mucho más susceptible de hidrólisis en zineb que en mancozeb, en ausencia de cualquier estabilizante. La inclusión de sólo un 2 por ciento de ácido maleico permitió una mejora sorprendente de estabilidad a la temperatura inferior. - - - - -

404939



EJEMPLO VII

5. Se prepararon formulaciones similares en las cuales el estabilizante era un 2% ó 3% de anhídrido citracónico (anhídrido metilmaleico). Las formulaciones se expusieron a 70°C durante 6 días y se analizaron. La formulación al 2% presentó una hidrólisis del 42% y la formulación al 3% sólo una hidrólisis del 35%. Comparando estos datos con los de la Figura 2 es evidente que el anhídrido citracónico es un estabilizante eficaz. - - - - -

10.

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

15. 1.- Método de preparar una composición pesticida estabilizada, caracterizado porque comprende sintetizar un éster de alquildinitrofenilo por esterificación y nitración de un compuesto fenólico de partida y formar una mezcla íntima de dicho éster y de una cantidad estabilizante de por lo menos un miembro que se elige del grupo constituido por

20. ácido maleico, anhídrido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido ftálico, cloruro de crotonilo y anhídrido citracónico.

2.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la composición que se estabiliza comprende una

4) 4939



parte menor (menos del 50% en peso) de dicho(s) éster(es) y una parte mayor (más del 50% en peso) de una sal metálica de un ácido etilenbisditiocarbámico. - - - - -

5. 3.- Método según la reivindicación 2, caracterizado porque dicha parte menor es dinocab y dicha parte mayor es un maneb complejoado con zinc, mezclándose el estabilizante en una cantidad de 0,5 a 10,0 por ciento en peso. - - -

10. 4.- Método según la reivindicación 2 ó 3, caracterizado porque la composición que se estabiliza comprende de 85 a 94 partes en peso de dicha sal metálica y de 5 a 10 partes en peso del estabilizante. - - - - -

15. 5.- Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque con la composición que se estabiliza se mezcla además un aditivo pesticida inerte y un surfactante. - - - - -

20. 6.- Procedimiento de controlar ácaros y/u hongos, en cultivos, cosechas y similares, caracterizado porque comprende aplicarles una composición pesticida estabilizada que comprende un éster de alquildinitrofenilo que tiene mezclado íntimamente consigo una cantidad estabilizante de por lo menos un miembro elegido del grupo formado por ácido maleico, anhídrido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido ftálico, cloruro de crotonilo y anhídrido citracónico. - -

25. 7.- "METODO DE PREPARAR UNA COMPOSICION PESTICIDA ESTABILIZADA Y PROCEDIMIENTO DE CONTROLAR ACAROS Y/U HONGOS".

404939

- 15 -



Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de quince hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras, y de tres láminas de dibujos que la ilustran.

BARCELONA, 7 JUL. 1972

P.A. M. CURELL SUÑOL

maf.

404939

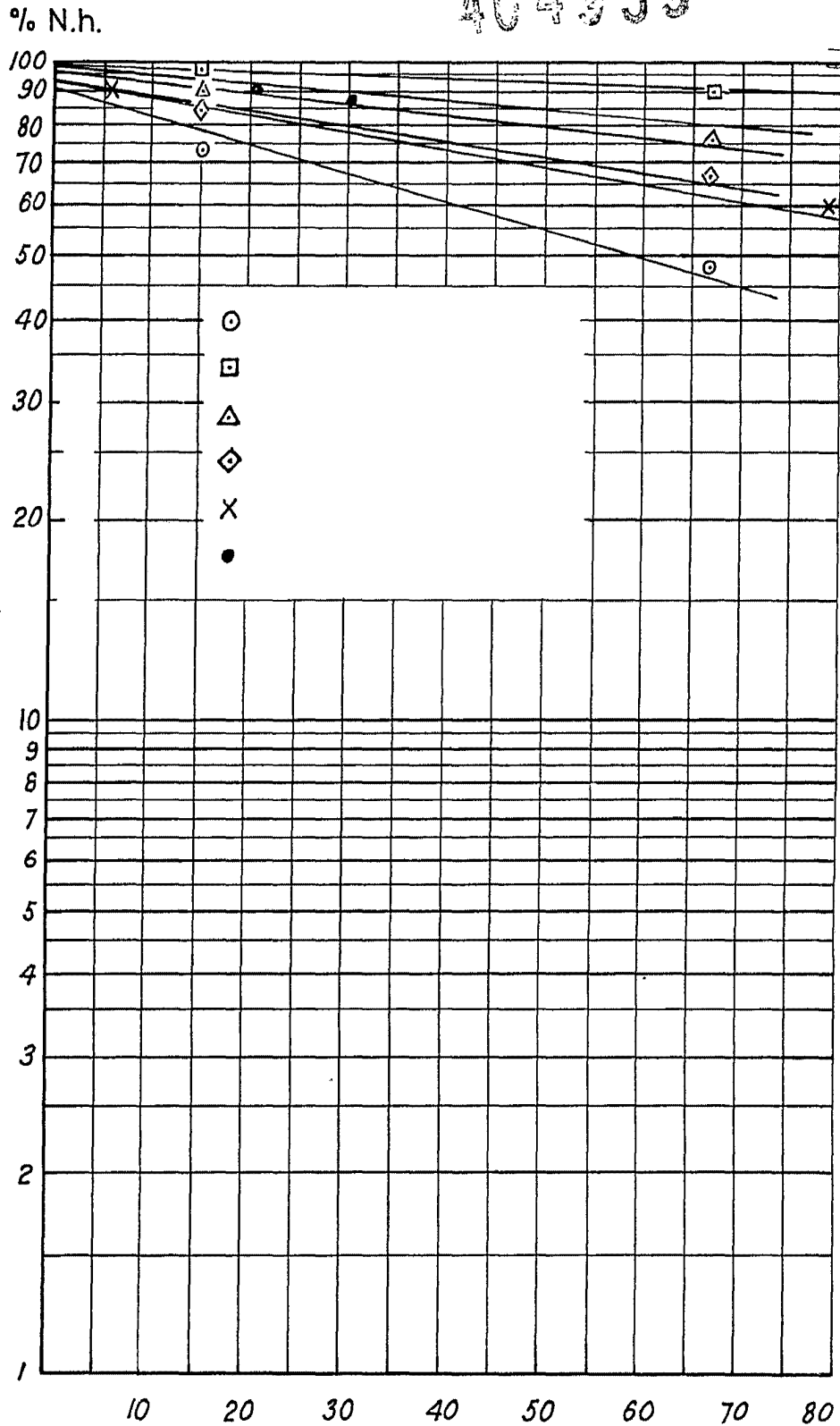


FIG. 1.

d. a 50°C
2% env. a 50°C

BARCELONA

Man. L. M. A.

404933

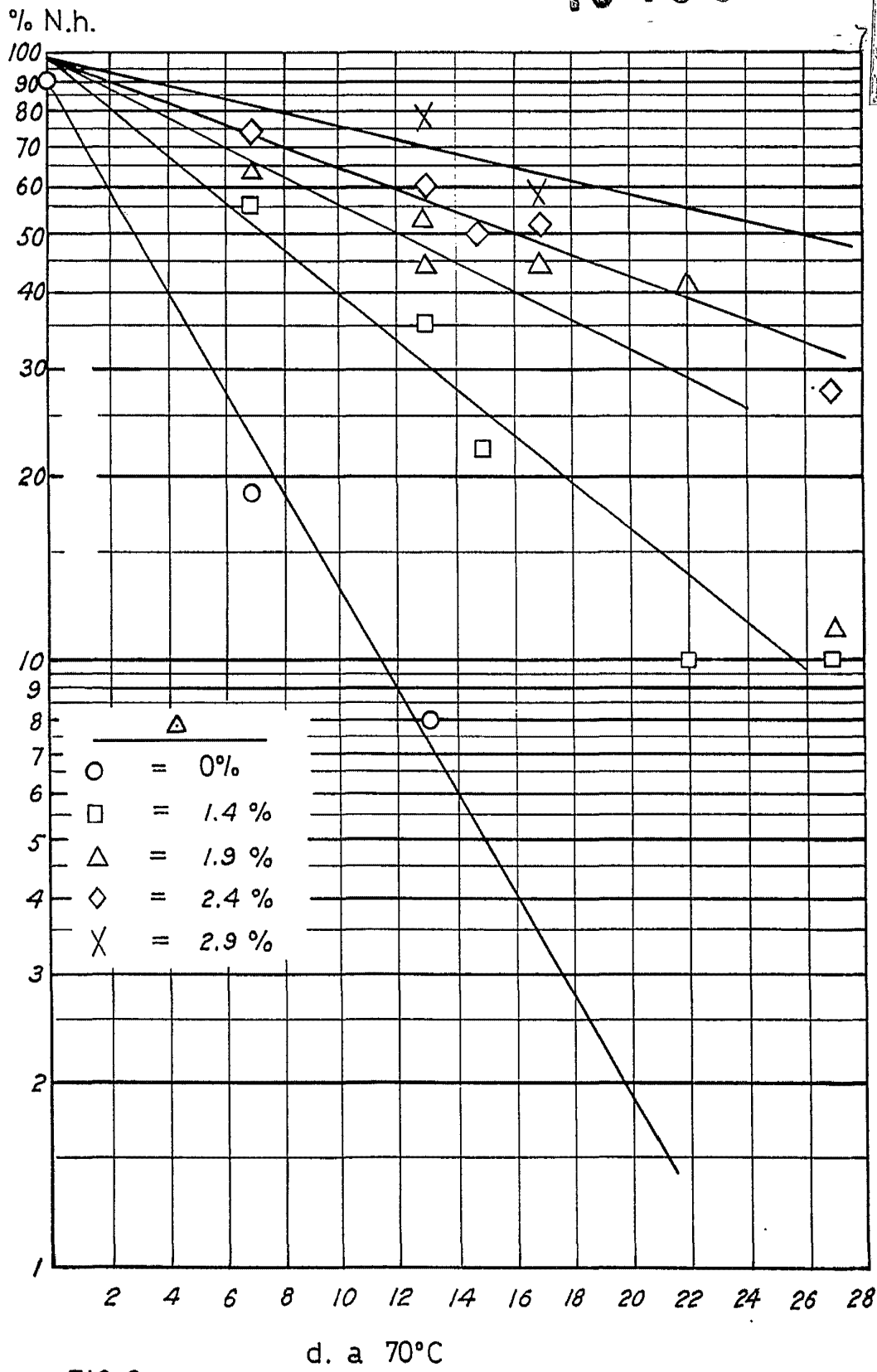


FIG. 2

BARCELONA, 7 JUL 1972

Man. Incha

404939



1/2 t a 70°C

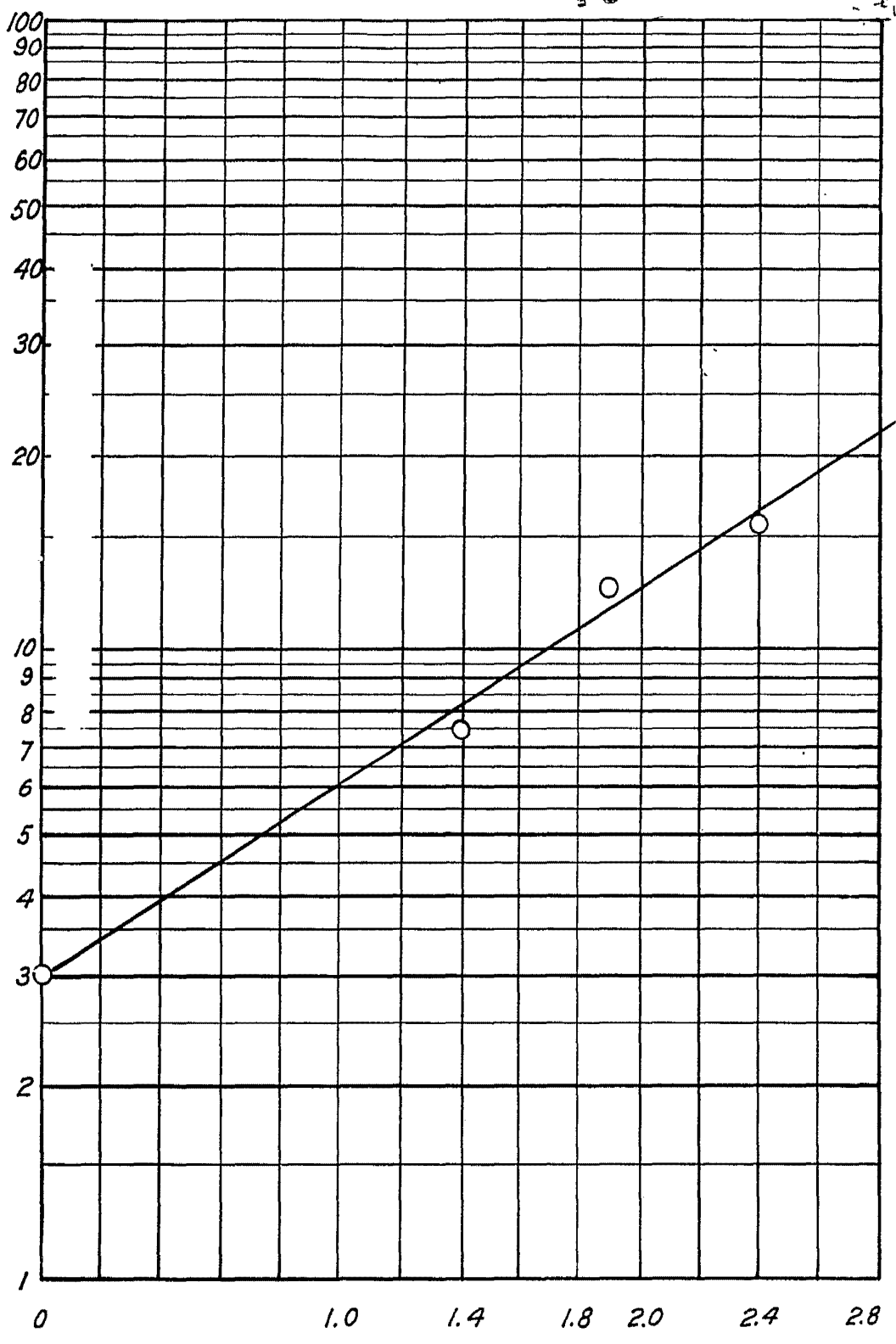


FIG. 3.

% Δ

ROHM AND HAAS COMPANY
P.O. BOX 10000, PHOENIX, ARIZONA 85066

Man. in a