

18 ES	11 HUMERO	15 #1
	21 444.760	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	29.1.76	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
545.605	30.1.75	estadounidenses
639.581	12.12.75	"

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	A01N	

54 TITULO DE LA INVENCION
UN PROCEDIMIENTO PARA ESTABILIZAR UNA COMPOSICION FUNGICIDA FRENTE A AGUAS ALCALINAS NATURALES.
15 NOV. 1977

71 SOLICITANTE (S)
E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
WILMINGTON, Delaware, Estados Unidos.

72 INVENTOR (ES)
FREDERIC JOHN BAUDE y WILLIS ELI CUPERY, ambos de nacionalidad estadounidense.

73 TITULAR (ES)
El mismo solicitante.

74 REPRESENTANTE
DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU.

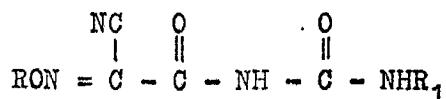


1 normalmente se utilizan en proporciones muy bajas (del orden  
de 150 ppm) mientras que la mayoría de los fungicidas que  
los acompañan se utilizan en proporciones del orden de  
1000 ppm o más. Es notable que esta inestabilidad se obser-  
5 ve solamente en solución. Los preparados en polvo seco, con  
sus bajos niveles normales de humedad, son muy estables.

Esta invención proporciona formulaciones de 2-alcoxi-  
imino-N-carbamoil-2-cianoacetamidas que son estables en aguas  
alcalinas de rociada, por combinación de un acidulante con  
10 los compuestos fungicidas.

#### COMPENDIO DE LA INVENCION

Las 2-alcoxi-imino-N-carbamoil-2-cianoacetamidas son  
protegidas de la descomposición por el agua alcalina, por  
los coadyuvantes o por otros fungicidas, por ejemplo en las  
15 suspensiones de rociada, formulando las cianoacetamidas con  
un acidulante. Las 2-alcoxi-iminoacetamidas responden a la  
fórmula:



20 donde R es metilo o etilo y

R<sub>1</sub> es hidrógeno, alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o  
alilo.

Los acidulantes útiles en las formulaciones de esta  
25 invención tienen un pH de 2 a 5,7 cuando se encuentran en  
una mezcla al 1 % en agua destilada y presentan una acidez

1 libre de 2,5 milimoles por gramo como mínimo cuando se valoran en esta mezcla acuosa al 1 % hasta un pH de 7. La relación de iminocianoacetamida sustituida a agente acidulante en la formulación de este caso es de 10:1 a 10:100.

5 DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

Cuando las alcoxi-imino-N-carbamoil-2-cianoacetamidas fungicidas antes descritas se aplican como suspensión o solución para rociada, el pH de la solución debe mantenerse por debajo de 7,3 y preferiblemente por debajo de 6,7. A un pH de 6,7, se descompone menos del 10 % de la cianoacetamida en un periodo de 4 horas incluso si la solución se calienta a 25-30°C. Puede mezclarse un acidulante con la suspensión o solución para rociada con objeto de ajustar el pH por debajo de 7,3, preferiblemente por debajo de 6,7 pero por encima de 3.

Otro método de controlar el pH de la solución o suspensión para rociada consiste en incluir un acidulante en la formulación de la cianoacetamida. Esto es ventajoso debido a la comodidad que representa para el usuario y además porque garantiza que el producto será utilizado apropiadamente. El acidulante debe ser un compuesto que dé un pH comprendido entre 2 y 5,7 a una proporción del 1 % en agua destilada y proporcione como mínimo 2,5 milimoles de acidez de reserva por gramo cuando se valora una mezcla al 1 % en agua destilada hasta pH 7 con bicarbonato sódico.

1                    Como cuestión práctica, no es necesario que el acidulante tenga una reserva de acidez superior a unos 22 milimoles por gramo cuando se valora hasta un pH de 7.

5                    La cantidad óptima de acidulante variará con el grado de estabilidad deseado y con las mezclas para rociada consideradas. En general, son útiles las formulaciones que contienen de 1 a 100 partes de acidulante por 10 partes de cianoacetamida.

Entre los fungicidas, los preferidos son:

- 10                    2-ciano-N-etilcarbamoil-2-metoxi-iminoacetamida  
2-ciano-2-metoxi-imino-N-metilcarbamoilacetamida  
2-ciano-2-etoxi-imino-N-etilcarbamoilacetamida  
N-alilcarbamoil-2-ciano-2-metoxi-iminoacetamida  
2-ciano-2-metoxi-imino-N-propilcarbamoilacetamida y  
15                    N-carbamoil-2-ciano-2-metoxi-iminoacetamida.

Especialmente preferida es la 2-ciano-N-etilcarbamoil-2-metoxi-iminoacetamida.

20                    Se prefieren las formulaciones sólidas secas y por esta razón se prefieren los acidulantes sólidos secos, aunque los líquidos pueden ser absorbidos y utilizados en vehículos altamente absorbentes. Los acidulantes pueden ser ácidos, orgánicos u otros, sales parciales de ácidos polibásicos o sales u otros compuestos como anhídridos y cloruros de ácido que dan reacción ácida en el agua y tienen una reserva  
25                    de acidez suficiente con respecto al bicarbonato.

1 Son ácidos líquidos típicos, con los que puede ser necesario el uso de diluyentes absorbentes, los siguientes:

ácido acético

ácido propiónico

5 ácido fosfórico<sup>x</sup>

ácido caprílico

ácido oleico

ácido pelargónico

ácido láctico<sup>z</sup>

10 ácido glucónico<sup>x</sup>

<sup>x</sup> Obsérvese que estos ácidos se encuentran normalmente en el mercado como soluciones acuosas concentradas.

Los ácidos orgánicos sólidos típicos de los que pueden ser utilizados son:

15 ácido abiético

ácido adípico

ácido ascórbico

ácido azelaico

20 ácido benzoico

ácido cáprico

ácido cloroacético

ácidos clorobenzoicos

ácido cítrico

25 ácido crotónico

ácido fumárico

1	ácido glucónico
	ácido glicólico
	ácido iminodiacético
	ácido isoftálico
5	ácido itacónico
	ácido láurico
	ácido maleico
	ácido málico
	ácido mandélico
10	ácido mirístico
	ácido naftoico
	ácido nitrobenzoico
	ácido oxálico
	ácido hidroxinaftoico
15	ácido palmítico
	ácido fenilacético
	ácido ftálico
	ácido salicílico
	ácido sebácico
20	ácido sórbico
	ácido esteárico
	ácido succínico
	ácido sulfámico
	ácido tartárico
25	ácido tereftálico

1                   ácido tetrahidroftálico

                  ácido toluensulfónico

También son adecuados los ácidos poliméricos, como-  
los ácidos poliacrílico o metacrílico y las resinas cambia-  
doras de ion en forma ácida.

5                   Las sales parciales de ácidos polibásicos ilustrati-  
vas de las que pueden ser utilizadas son las sales de meta-  
les alcalinos, metales alcalino-térreos, amonio y amonio  
sustituído:

10                  adipatos hidrógeno

                  azelaatos hidrógeno

                  citratos dihidrógeno

                  citratos monohidrógeno

                  fumaratos hidrógeno

15                  isoftalatos hidrógeno

                  itaconatos hidrógeno

                  maleatos hidrógeno

                  ftalatos hidrógeno

                  sebacatos hidrógeno

20                  succinatos hidrógeno

                  tartratos hidrógeno

                  tereftalatos hidrógeno

                  sulfatos hidrógeno

                  fosfatos dihidrógeno

25                  Son típicas de las sales que dan reacción ácida con

1 el agua y proporcionan una acidez de reserva con respecto al bicarbonato las sales de ácidos minerales de cinc, hierro y aluminio. Son ejemplos de estas sales el cloruro, nitrato y sulfato de cinc y los sulfatos de hierro y aluminio.

5 Pueden utilizarse los anhídridos de ácidos antes mencionados. Por razones económicas se prefieren los anhídridos maleico y ftálico.

10 Pueden utilizarse combinaciones de los ácidos anteriores para conseguir sistemas acidulantes ventajosos en algunas condiciones.

15 Los acidulantes preferidos son los ácidos orgánicos dibásicos y tribásicos sólidos de peso equivalente comprendido entre 45 y 102, los ácidos orgánicos monobásicos de peso molecular entre 46 y 190 y las sales de ácidos minerales de cinc.

Los acidulantes más preferidos son el ácido succínico, ácido fumárico, ácido maleico, sus sales monosódicas y el sulfato, el cloruro y el nitrato de cinc.

20 Como se ha indicado, las 2-alcoxi-imino-N-carbamoil-2-cianoacetamidas fungicidas se utilizan frecuentemente en suspensiones o soluciones para rociada, a bajas concentraciones del orden de  $0,35$  a  $1,0 \times 10^{-3}$  M. Aunque las aguas naturales pueden contener hasta  $12-14 \times 10^{-3}$  N de basicidad de reserva (como bicarbonato), es extraordinariamente raro encontrar  
25 más de alrededor de  $7 \times 10^{-3}$  N de carbonato más bicarbonato.

1 Comparado con estos niveles, cualquier fungicida comercial  
en la mezcla contribuye relativamente poco a la reserva de  
alcalinidad. Además, habitualmente no es necesario neutrali-  
zar más de la mitad del bicarbonato para producir un pH acep-  
5 table. Por lo tanto, habitualmente no se necesitan más de alre-  
dedor de 10 equivalentes de acidulante por mol de cianoaceta-  
mida. Por otra parte, una cifra baja para el bicarbonato en  
las aguas de pozo es alrededor de  $2 \times 10^{-3}N$  y como mínimo de-  
be neutralizarse alrededor del 15 %. Por lo tanto, una formu-  
10 lación que contenga menos de 0,3 equivalentes de ácido por  
mol de cianoacetamida tendrá una utilidad relativamente redu-  
cida, es decir, podrá ser utilizada solamente en aguas de basi-  
cidad bastante pequeña y en mezclas cuidadosamente elegidas.  
Por lo tanto, se prefiere emplear de 0,3 a 10,0 equivalentes  
15 de acidez por mol de cianoacetamida. Una formulación de mayor  
utilidad debe contener de 0,7 a 10,0 equivalentes de acidez  
por mol de cianoacetamida. Una formulación generalmente útil  
debe contener entre 1,0 y 5,0 equivalentes de acidez por mol  
de cianoacetamida.

20 Muchos de los ácidos forman sales con las 2-alcoxi-  
imino-N-carbamoil-2-cianoacetamidas. Estas sales dan reacción  
ácida y así el ácido que contienen está disponible para neu-  
tralizar el agua alcalina. Por lo tanto, las cantidades de  
ácido a utilizar son las mismas ya se encuentre el ácido en  
25 estado libre o combinado con el fungicida activo.

1            Cuando la formación de sal prosigue en una mezcla  
en polvo seco relativamente concentrado, empaquetada, de  
la cianoacetamida y el ácido, el procedimiento va habitual-  
mente acompañado de formación de terrones y reducción de la  
5            dispersabilidad. En estos casos, es preferible preformar la  
sal antes de la formulación final. En algunos casos, la sal  
puede ser formada a partir del ácido y los fungicidas por  
precipitación de una solución o simplemente agitación de  
los dos componentes en una suspensión o como torta húmeda.  
10           Un procedimiento más general es moler juntos el ácido y la  
cianoacetamida sustituida y permitir que la reacción tenga  
lugar antes de la formulación. Unas temperaturas elevadas  
del orden de 40 a 100°C aceleran el proceso de forma que per-  
miten preparar la formulación final de un polvo físicamente  
15           estable después de un periodo comprendido aproximadamente  
entre un día y una hora.

            Con ácidos insolubles muy inertes como el tereftáli-  
co, la formación de sal, si ocurre, transcurre tan lentamen-  
te que no tiene importancia práctica. En formulaciones rela-  
20           tivamente diluidas, por ejemplo con un 10 % de cianoacetami-  
da o menos, la pérdida de propiedades es tan pequeña que  
puede no ser necesario preformar la sal para evitar la for-  
mación de terrones.

25           En la práctica, las formulaciones pueden prepararse  
por los métodos convencionales. Para uso solas o en mezclas

1 en tanque, la cianoacetamida y el acidulante constituyen la  
mayor parte de la formulación que generalmente también com-  
prenderá agentes tensoactivos y/o diluyentes inertes. Tam-  
bién puede haber presentes pequeñas cantidades adicionales  
5 de aditivos para reducir la formación de espumas, la corro-  
sión, el apelmazamiento, etc. Para más información relativa  
a la técnica de la formulación, véanse por ejemplo las si-  
guientes referencias:

10 Patente alemana P 2.312.956.8, 20 de septiembre de  
1973.

J.B. Buchanan, patente estadounidense 3.576.834, 27  
de Abril de 1971, columna 5, línea 36 a columna 7, línea 70  
y Ejemplos 1-4, 17, 106 y 123-140.

15 R.R. Shaffer, patente estadounidense 3.560.616, 2 de  
Febrero de 1971, columna 3, línea 48 a columna 7, línea 26 y  
Ejemplos 3-9 y 11-18.

E. Somers, "Formulation", capítulo 6 en Torgeson,  
"Fungicides", volume I, Academic Press, New York, 1967.

20 Como las cianoacetamidas se utilizan a proporciones  
relativamente bajas, frecuentemente es posible mezclar sim-  
plemente una mezcla molida de compuesto y acidulante con for-  
mulaciones comerciales ya preparadas de otros fungicidas para  
producir una mezcla de un solo envase. Naturalmente, también  
es posible partir de todos los ingredientes habituales y pro-  
25 cesarlos juntos para producir la formulación final.

1           Entre los fungicidas útiles con las cianoacetamidas  
se encuentran los siguientes:

maneb, zineb y mancozeb

metiram

5           ziram, ferbam y otras sales de dimetilditiocarbamato

thiram

folpet

captan

captafol

10          dichlofluanid

dodine

2,4-dicloro-6-(o-cloroanilino)- $\alpha$ -triazina

benomyl

carberdazim

15          thiabendazol

metiltiofanato

clortalonil

20          "cobres fijados", como oxiclорuro de cobre, sulfato  
básico de cobre, hidróxidos de cobre, óxidos de co-  
bre y oxiclорuro-sulfato de cobre.

25          Debido a que sus actividades fungicidas son comple-  
mentarias, son especialmente útiles las combinaciones de las  
cianoacetamidas con maneb o mancozeb. Sin embargo, el maneb  
es inestable en presencia de ácidos y las cianoacetamidas  
son inestables en presencia de bases. De los acidulantes

1        antes citados, solamente el sulfato, el cloruro o el nitra-  
to de cinc son útiles con la combinación de una cianoaceta-  
mida y maneb. El sulfato de cinc es especialmente útil en es-  
tas formulaciones. Estas sales estabilizan al maneb contra la  
5        descomposición por los ácidos y al mismo tiempo proporcionan  
la acidulación necesaria para estabilizar a las cianoacetami-  
das. En las patentes estadounidenses 3.025.042 y 3.379.602  
se describe el uso de las sales de cinc para estabilizar al  
maneb. Si hay presente cantidad suficiente de sal de cinc pa-  
10        ra estabilizar al maneb, pueden utilizarse otros acidulantes  
seleccionados entre los antes descritos para proteger a la  
cianoacetamida del ataque por las bases. Por lo tanto, es  
esencial disponer por lo menos de 2 moles por ciento de ion  
cinc con respecto al maneb presente en la formulación. Natu-  
15        ralmente, la sal de cinc que se encuentra en exceso sobre la  
cantidad requerida para proteger al maneb es un acidulante  
que protege a la cianoacetamida. Como cuestión práctica, las  
formulaciones que contienen maneb y una cianoacetamida deben  
contener de 2 a 15 moles por ciento o preferiblemente de 4 a 10  
20        moles por ciento de ion cinc con respecto al maneb.

La relación de cianoacetamida a maneb no es crítica  
pero la cantidad total de acidulante a cianoacetamida por  
encima de la cantidad de cinc requerida para proteger al ma-  
neeb debe estar comprendida dentro de los límites antes descri-  
25        tos para estos materiales.

1

EJEMPLO 1

2-ciano-N-etilcarbamoil-2-metoxi-iminoacetamida	50 %
monohidrato de sulfato de cinc	40 %
diocilsulfosuccinato sódico	1 %
alquilnaftalensulfonato sódico	1 %
metilcelulosa (calidad 15 cps)	1 %
atapulgita	7 %

5

10

Los ingredientes se mezclan y se muelen a martillos para producir un polvo que atraviese un tamiz nº 50 de las normas estadounidenses (0,3 mm de apertura).

La estabilidad del ingrediente activo formulado como se ha dicho se compara con la del material técnico puro a 300 ppm en

15

a) agua ablandada con sosa Solvay, básica, de pH inicial 10,2 con una basicidad de  $0,66 \times 10^{-3}N$ , fundamentalmente como carbonato y

20

b) un agua concentrada en "bicarbonato sódico" (preparada para igualar a un agua de pozo de Montana) con un pH 8,8 y una basicidad de  $13 \times 10^{-3}N$ .

25

Al cabo de 4 horas a la temperatura ambiente en estas aguas de condiciones severas de ensayo, se obtuvieron las siguientes lecturas del pH y los siguientes análisis (como porcentaje del original).

1

	<u>agua a)</u>		<u>agua b)</u>	
	<u>análisis pH</u>		<u>análisis pH</u>	
compuesto puro	43	7,7	16	8,2
formulación	78	6,9	87	7,2

5

Pueden emplearse otros compuestos de Fórmula I en lugar del fungicida de la formulación anterior con resultados similares.

#### EJEMPLO 2

10

a) Se prepara un polvo que contiene:

2-ciano-N-etilcarbamoil-2-metoxi-iminoacetamida	50 %
ácido succínico	49 %
sílice fina sintética	1 %

por mezcla y molienda a martillos.

15

b) Se muele finamente la 2-ciano-N-etilcarbamoil-2-metoxi-iminoacetamida.

Los materiales anteriores se mezclan con los siguientes fungicidas comerciales en una proporción suficiente para dar una parte de compuesto activo de a) o b) con las partes indicadas de las sustancias señaladas:

20

c) 16 partes de "Parzate" - fungicida al 75 % de zineb,  
Du Pont

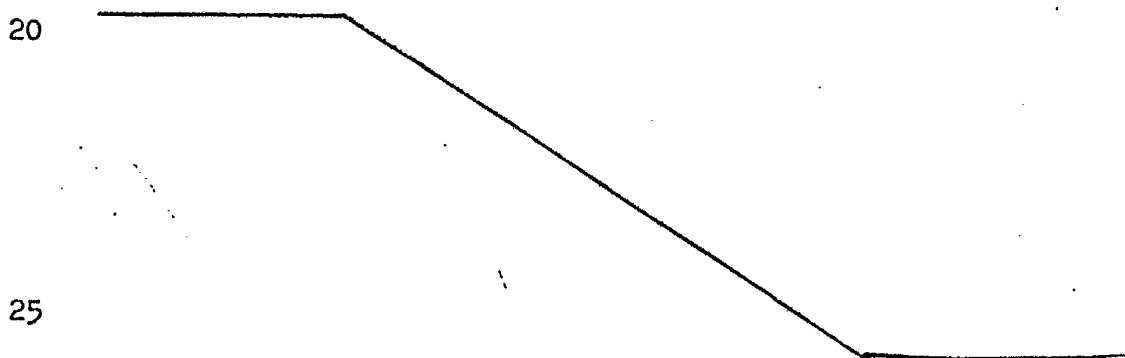
d) 16 partes de "Thylate" - fungicida al 65 % de thiram,  
Du Pont

25

e) 16 partes de "Phaltan" - fungicida al 50 % de folpet,  
Chevron

- 1 f) 8 partes de "Benlate" - fungicida al 50 % de benomyl,  
Du Pont
- g) 12 partes de "Kocide" 101 - fungicida al 83 % de hidróxido  
cúprico, Kennecott
- 5 h) 64 partes de "Viricuívre" - fungicida al 50 % de oxiclору-  
ro de cobre, Pepró
- i) 16 partes de Captan - fungicida al 50 % de Captan, Stauffer
- j) 24 partes de "Bravo" - fungicida al 75 % de chlorthalonil,  
Diamond Shamrock
- 10 k) 16 partes de "Polyram" - fungicida al 80 % de ditiocarbama-  
to complejo, Niagara.

Las mezclas se agregan después sobre agua destilada  
en un caso y sobre bicarbonato sódico  $4,7 \times 10^{-3}N$  (elegido  
por representar un agua bastante alcalina) en el otro caso,  
15 en una proporción suficiente para llegar a unas 150 ppm de  
acetamida sustituida. Al cabo de 4 horas, se analizan las  
suspensiones para determinar la acetamida sustituida residual.  
También se registra el pH durante el periodo de 1-4 horas.



1

Análisis a las 4 horas e intervalo de pH  
al cabo de 1-4 horas

		Agua destilada		Bicarbonato $4,7 \times 10^{-3}$		
		Análisis <sup>x</sup>	pH	Análisis <sup>x</sup>	pH	
5	Mezclas con "Parzate"	ac	100	4,6-4,7	93	6,7-6,9
		bc	82	7,5-7,6	41	8,2-8,1
	Mezclas con "Thylate"	ad	96	4,0-4,1	92	6,7-6,8
		bd	95	7,0	49	8,4-8,2
	Mezclas con "Phaltan"	ae	100	4,2-4,4	97	6,7-6,8
		be	94	7,4-7,1	50	8,2-7,8
	Mezclas con "Benlate"	af	100	4,0	100	6,7
		bf	100	6,9	55	8,4-8,2
10	Mezclas con "Kocide"	ag	100	6,1	92	6,9
		bg	77	7,9-7,8	38	8,5-8,3
	Mezclas con "Viricuvre"	ah	100	5,6-5,7	100	6,6-6,8
		bh	99	7,2-7,1	xx	8,1-8,0
	Mezclas con Captan	ai	100	5,9-6,0	100	7,0-7,2
		bi	47	8,3-8,0	48	8,2-7,9
15	Mezclas con "Bravo"	aj	100	4,2-4,5	100	6,7-6,8
		bj	84	7,7	34	8,4-8,2
	Mezclas con "Polyram"	ak	100	4,5-4,6	97	6,8
		bk	87	7,5	49	8,2-8,0

<sup>x</sup> % de la 2-ciano-N-etilcarbamoil-2-metoxi-iminoacetamida inicial que queda al cabo de 4 horas

20

xx falló el método de análisis.

Es evidente que el acidulante aumenta la estabilidad de la 2-ciano-N-etilcarbamoil-2-metoxi-iminoacetamida en esas mezclas, especialmente en agua básica. En ningún caso se observó ninguna pérdida de la estabilidad de la suspensión en las

25

mezclas.

1

EJEMPLO 3

2-ciano-2-metoxi-imino-N-metilcarbamolacetamida	10 %
ácido fumárico	10 %
sulfato de cinc	2,5 %
maneb al 80 % comercial formulado ("Manzate", Du Pont)	77,5 %

5

La mezcla se combina y muele en un molino de martillos.

10

El polvo se agrega en una proporción de 0,15 % sobre agua de ensayo que contiene bicarbonato sódico  $4,7 \times 10^{-3}N$  y se mantiene allí durante 4 horas. Al cabo de ese tiempo, se conserva más del 90 % de la acetamida sustituida y el pH es estable en un valor del orden de 6,7. Una formulación similar sin el sistema acidulante produce un pH que oscila entre 8,4 y 7,9 y al cabo de 4 horas solamente queda alrededor del 23 % de la acetamida sustituida original.

15

EJEMPLO 4

2-ciano-2-metoxi-imino-N-propilcarbamolacetamida	30 %
ácido tereftálico	60 %
20 sílice fina sintética	8 %
alquilnaftalensulfonato sódico	0,5 %
celulosa metilada (calidad 15 cps)	1,5 %

25

Los ingredientes se mezclan y se pasan por un molino de martillos para producir un polvo que atraviesa un tamiz nº 50 de las normas estadounidenses (aperturas de 0,3 mm).

1 Cuando se mantiene en agua alcalina natural, esta formula-  
ción presenta una estabilidad mejorada sobre las formulacio-  
nes convencionales sin acidulante. Todos los acidulantes só-  
lidos de la invención pueden sustituir al ácido tereftálico  
5 en el ejemplo anterior con resultados similares.

Como se ha observado antes, con algunos ácidos de la  
invención la duración en almacenamiento puede ser limitada  
por la formación de sales durante el almacenamiento y los pro-  
ductos pueden apelmazarse. Cuando se desea evitar esto, la  
10 formulación debe calentarse durante la noche a 50-80°C, mo-  
liéndola después de nuevo.

#### EJEMPLO 5

La eficacia biológica de la formulación acidulada del  
Ejemplo 1 se compara con la de una formulación no acidulada  
15 preparada como sigue:

2-ciano-N-etilcarbamoil-2-metoxi-imino- acetamida	80 %
diocilsulfosuccinato sódico	1 %
ligninsulfonato sódico	2 %
20 caolinita	17 %

Los ingredientes se mezclan y se muelen a martillos.

Se preparan unas mezclas para rociada a 80 ppm de in-  
25 grediente activo en agua destilada y en el agua a) del Ejem-  
plo 1 y se mantienen durante 5 horas antes de rociarlas so-  
bre unas plantas de tomate. Las plantas se dejan durante la

1 noche antes de inocularlas con esporas del hongo del añublo tardío. Se obtiene el control indicado.

<u>Formulación</u>	<u>% de control del añublo tardío del tomate</u>	
	<u>agua destilada</u>	<u>agua a)</u>
5 acidulada	100	99
no acidulada	100	0

#### EJEMPLO 6

10 Una mezcla de 383 partes de 2-ciano-N-etilcarbamil-2-metoxi-iminoacetamida técnica en 2055 partes de metanol se calienta para formar una solución y se añaden prosiguiendo la calefacción 117 partes de ácido fumárico comercial. Cuando la disolución es completa, se enfría la solución y el precipitado se filtra y seca para dar 428 partes de una sal que comprende 2 moles de cianoacetamida por mol de ácido fumárico. El metanol puede ser reciclado varias veces y da 490-495 partes de sal en operaciones sucesivas.

15 Pueden combinarse 10 partes de la sal con los siguientes ingredientes:

20 Acido fumárico	2,8 partes
Diocetilsulfosuccinato sódico	1,0 partes
Atapulgita	6,2 partes
Mancozeb comercial (Manzate <sup>®</sup> 200)	80,0 partes

25 Se combinan los ingredientes y se pasan por un molino de martillos para producir un polvo que atraviesa un tamiz nº 50 de las normas estadounidenses (0,3 mm de apertura). El

1 producto es estable durante periodos de tiempo prolongados  
cuando se suspende a 1500 ppm en agua alcalina con una reserva  
de alcalinidad de  $5,5 \times 10^{-3}N$  y presenta buena actividad fun-  
gicida.

5

#### EJEMPLO 7

Se agita mecánicamente durante 20 minutos una suspensión  
espesa de 383 partes de 2-ciano-N-etilcarbamoil-2-metoxi-imino-  
acetamida técnica y 117 partes de ácido fumárico comercial en  
1200 partes de agua, se filtra y se seca. Esta sal puede combi-  
narse con otros ingredientes como se describe más adelante pa-  
10 ra producir un polvo mojable físicamente estable.

La sal descrita anteriormente	25,8 %
Acido fumárico	50,2 %
Dioctilsulfosuccinato sódico	1,0 %
15 Ligninsulfonato sódico	3,0 %
Atapulgita	20,0 %

La mezcla se combina y se pasa por un molino de marti-  
llos para producir un polvo. La formulación se dispersa fácil-  
mente antes y después de un almacenamiento prolongado y forma  
20 suspensiones químicamente estables en agua alcalina natural.

#### EJEMPLO 8

2-ciano-N-etilcarbamoil-2-metoxi-iminoacetamida	20 %
ácido fumárico	56 %
dioctilsulfosuccinato sódico	1 %
25 ligninsulfonato sódico	3 %
atapulgita	20 %

1 Los ingredientes se pasan por un molino de martillos pa-  
ra producir un polvo que atraviesa un tamiz de 50 mallas. El  
polvo se mantiene durante la noche a 85°C y después se vuelve  
a moler en un molino de martillos. Se obtiene una formulación  
5 físicamente estable con buenas propiedades.

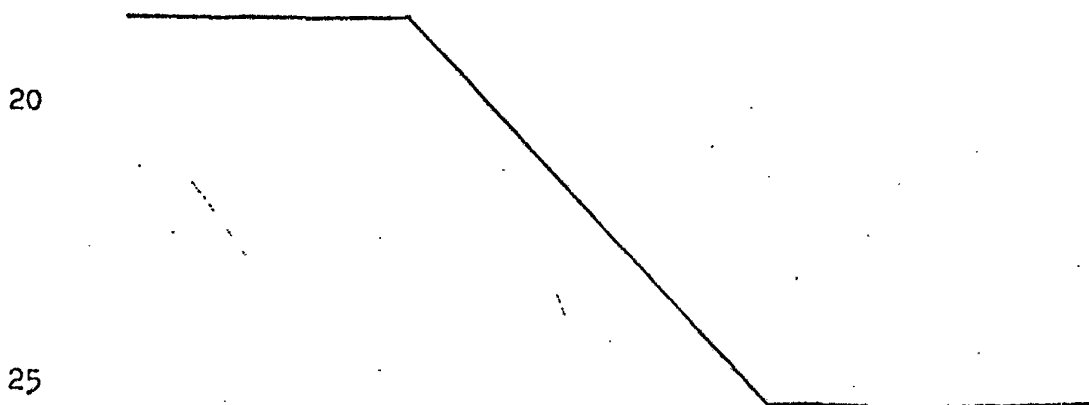
EJEMPLO 9

10 Oxiclорuro de cobre comercial <sup>*</sup>	96,29 %
2-ciano-N-etilcarbamoil-2-metoxi-imino- acetamida	2,25 %
10 Acido fumárico	1,46 %

<sup>\*</sup> "Viricuiyre" de Pepro, al 50 % de Cu.

Los ingredientes se combinan y se pasan por un molino  
de martillos para producir un polvo mojabable con buena activi-  
dad fungicida cuando se utiliza incluso en agua alcalina. La  
15 acidulación no produce fitotoxicidad.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita  
deberá recaer sobre las siguientes:



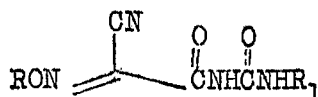
1

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para estabilizar una composición fungicida frente a aguas alcalinas naturales, que consiste en:

(a) combinar 10 partes de un compuesto de fórmula:

5



donde

R es metilo o etilo, y

10

R<sub>1</sub> es hidrógeno, alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o alilo,

con 1 a 100 partes de un acidulante con un pH de 2 a 5,7 en una mezcla al 1% en agua destilada y una acidez libre, como mínimo, de 2,5 milimoles por gramo de acidulante cuando se valora en una mezcla al 1% en agua destilada hasta un pH de 7; y

15

(b) opcionalmente, combinar el producto resultante con otro fungicida.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el compuesto está seleccionado entre el grupo formado por:

20

2-ciano-N-etilcarbamoil-2-metoxi-iminoacetamida

2-ciano-2-metoxi-imino-N-metilcarbamoilacetamida

2-ciano-2-etoxi-imino-N-etilcarbamoilacetamida

N-alilcarbamoil-2-ciano-2-metoxi-iminoacetamida

25

2-ciano-2-metoxi-imino-N-propilcarbamoilacetamida y

1 N-carbamoil-2-ciano-2-metoxi-iminoacetamida.

3. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el compuesto es 2-ciano-N-etilcarbamoil-2-metoxi-iminoacetamida.

5 4. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el acidulante está seleccionado entre el grupo formado por ácidos orgánicos dibásicos y tribásicos de pesos equivalentes comprendidos entre 45 y 102, ácidos orgánicos monobásicos de pesos equivalentes comprendidos entre 46 y 190 y sales de ácidos minerales de cinc.

10 5. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el acidulante está seleccionado entre el grupo formado por ácido succínico, succinato monosódico, ácido fumárico, fumarato monosódico, ácido maleico, maleato monosódico, cloruro de cinc, sulfato de cinc y nitrato de cinc.

15 6. Un procedimiento según la reivindicación 2, donde el acidulante está seleccionado entre el grupo formado por ácidos orgánicos dibásicos y tribásicos de pesos equivalentes comprendidos entre 45 y 102, ácidos orgánicos monobásicos de pesos equivalentes comprendidos entre 46 y 190 y sales de ácidos minerales de cinc.

20 7. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde la composición está constituida esencialmente por un compuesto de fórmula:



1 donde R es metilo o etilo y

R<sub>1</sub> es hidrógeno, alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o alilo,

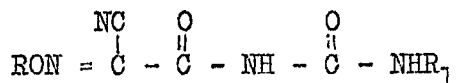
y acidulante suficiente para ajustar el pH entre 3 y 7,3.

5 8. Un procedimiento según la reivindicación 7, donde el pH está comprendido entre 3 y 6,7.

9. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde la composición fungicida está constituida esencialmente por:

(a) 10 partes de un compuesto de fórmula

10



donde R es metilo o etilo y

R<sub>1</sub> es hidrógeno, alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o alilo;

15

(b) maneb;

(c) una sal de cinc seleccionada entre el grupo formado por cloruro de cinc, sulfato de cinc y nitrato de cinc, siendo la relación molar de sal de cinc a maneb del 2 % como

20

mínimo y (d) de 1 a 100 partes de un acidulante con un pH de 2 a 5,7 en una mezcla de 1 % en agua destilada y una acidez libre de 2,5 milimoles como mínimo por gramo de acidulante cuando se valora en una mezcla al 1 % en agua destilada hasta un

25

pH de 7.

1

10. Un procedimiento según la reivindicación 9, donde R es metilo R<sub>1</sub> es etilo y la sal de cinc es sulfato de cinc.

5

11. Un procedimiento según la reivindicación 9, donde R es metilo, R<sub>1</sub> es etilo y el acidulante está seleccionado entre el grupo formado por ácidos orgánicos dibásicos y tribásicos de pesos equivalentes comprendidos entre 45 y 102, ácidos orgánicos monobásicos de pesos equivalentes comprendidos entre 46 y 190 y sales de ácidos minerales de cinc.

10

12. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:  
UN PROCEDIMIENTO PARA ESTABILIZAR UNA COMPOSICION FUNGICIDA FRENTE A AGUAS ALCALINAS NATURALES.

15

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de veintisiete páginas mecanografiadas.

Madrid, 29 enero 1.976

BERNARDO UNGRIA

P. P.

20

25