



ES	11 21	NUMERO	AI
		455.309	
22	22	FECHA DE PRESENTACION	
		19 ENE. 1977	

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
650.486	19 Enero 1976	U.S.A.

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

54 TITULO DE LA INVENCION
"Método de mejorar la actividad fungicida de las sales ditiocarbamato"

71 SOLICITANTE (S)
CELANESE CORPORATION

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
1211 Avenue of the Americas, New York, N.Y., U.S.A.

72 INVENTOR (ES)
Sol J. Barer, Norman W. Thomas y Arnold J. Rosenthal

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
M. Curell Suñel

A-2333
EX-US-III

POOR
QUALITY

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

por VEINTE años

9. solicitada en España a favor de CELANEST CORPORATION, de nacionalidad norteamericana, domiciliada en 1211 Avenue of the Americas, New York, N.Y., U.S.A., por "Método de mejorar la actividad fungicida de las sales ditiocarbamato", con prioridad de la solicitud norteamericana 650.486 de fecha 19 Enero 1976. - - - - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

10. Esta invención se refiere a aplicaciones de fungicidas foliares y, más particularmente, a sistemas para mejorar la eficacia fungicida de las sales ditiocarbamato utilizando emulsiones de poli(vinilacetato) que forman película.

15. Son bien conocidos fungicidas foliares, es decir agentes químicos que tienen propiedades fungicidas o fungicidas estáticas, empleados en aplicaciones directas, por ejemplo rociado, sobre las hojas de las especies vegetales para el control o la erradicación de infestaciones fúngicas. El Manco (etilenbis/ditiocarbamato/manganeso) y el zincb (etil

enbis/ditiocarbamato/ de zinc son típicos y se utilizan mucho en el control de una clase amplia de hongos incluyendo los mohos, mildius, tizonas y levaduras, en el cultivo del tomate, las patatas o la vid, por ejemplo. - - - - -

5. El Maneb se aplica normalmente al follaje como dispersión, en agua, de un polvo humectable al 80% (80 PH, es decir 80% de Maneb más 20% de un substrate inorgánico inerte con un surfactante). A pesar de su solubilidad relativamente baja en agua, la lluvia lo elimina fácilmente del follaje, exigiendo la reaplicación tanto como ocho veces en una temporada, para un control eficaz de los hongos. Los fungicidas deben ser especialmente capaces de resistir la intemperie dado que es durante los períodos lluviosos cuando se maximiza el potencial de infección. - - - - -
- 10.
15. El problema se expone en la patente US 3.592.910 que propone un politerpene líquido como agente adhesivo para fungicidas tales como el Maneb. En general, se conoce desde hace tiempo que muchas sustancias que tienen baja solubilidad en agua y que son también pegajosas, gomosas o de tipo barniz a altas concentraciones o cuando están secas tienen la capacidad de mejorar la tenacidad de los pesticidas en los puntos protegidos, por ejemplo las hojas. Los ejemplos de tales "agentes adhesivos" incluyen materiales proteínicos, tales como cola, gelatina, caseína, harina y leche descremada y seca; aceites de petróleo, de pescado, de semillas de soja y de linaza; o materiales varios tales como
- 20.
- 25.

- bentonita, sulfuro de bentonita, mezcla de Burdeos, resinas procedentes del azúcar, resina de coumarina, látex de caucho, látex de vinilo, acetato de polivinilo, cloruro de polivinilo y adhesivos acrílicos (véase: "Laboratory and Field
5. Comparisons of Tenacity Agents for Agricultural Spray Fungicides", Harry, J.B. Ph. D. Thesis, Univ. Pa. (1948): Microfilms de la Universidad, Ann Arbor, Michigan, Publ. #2139; "Analysis of the basic processes involved in the deposition, degradation, persistence and effectiveness of pesticides" Ebeling, W. Residue Rev. 3, p. 35-163 (1963)).-
- 10.

- La selección de tales coadyuvantes implica cierto número de factores además de la resistencia a la intemperie de la combinación o de su fitotoxicidad, incluyendo la interferencia, por reacción o por cualesquiera otros mecanismos, con el comportamiento del agente fungicida activo, la obstrucción de los estomas de las hojas y la producción de residuos persistentes. Además, el material utilizado debe manipularse fácilmente, trabajar con resultados uniformes según el programa de pulverizaciones, ser económico y no perjudicar al ambiente. - - - - -
- 15.
- 20.

- De manera general, las resinas sintéticas mejoran la tenacidad sin aumentar, sin embargo, la eficacia del agente fungicida. En efecto la referencia Harry indicada anteriormente señala que los ensayos normalizados demostraron que ciertas resinas sintéticas se interferían con el efecto inhibidor normal de un fungicida a base de sulfato de cobre
- 25.

- tribásico. Otros trabajos, en experimentos con oxiclóruo de cobre y pequeñas cantidades de, por ejemplo, emulsiones de acetato de polivinilo que contienen surfactante, son contradictorios: "Some observations on size and biological activity of spray deposits produced by various formulations of copper oxychloride" Evans, E. et al Ann. appl. Biol. 58, p. 131-144 (1966). Véase también Somers, E. J. Sci. Fd. Agric. (1956) p. 160 ff; ibid 10 (1959) p. 548 ff. - - - - -
- 5.

- En una aplicación particular del Parzate (etilen bis/ditiocarbamato) de zinc al 65%) con agentes adhesivos para el control del tizón del café, se halló que, aunque pería mejorarse la tenacidad inherente del agente activo, las diferencias de eficacia para los respectivos sistemas eran estadísticamente insignificantes ("A Field Evaluation of six stickers in combination with Parzate for the Control of Coffee Rust" Valdez, R.B. et al Plant. Dis. Repr. 43 p. 562-4 (1959)). - - - - -
- 10.
- 15.

- Además un estudio comparativo ("For Foliar Application of Chemicals" Billard, R.W. and Campbell, D.L. Forest Science 14 (1) pp. 39-43 (1968)) que valora especies poliméricas como agentes adhesivos para materiales tales como dimetilditiocarbamato de zinc, demuestran que ninguno de ellos es tan eficaz como los acrílicos en el uso común (par ticularmente el Rhoplex AC-33) y que los adhesivos basados en acetato de vinilo presentan menos resistencia a la intemperie que las otras clases ensayadas. Como máximo, resulta
- 20.
- 25.

evidente de la técnica anterior que la mejora de la tenacidad del pesticida y de la fungitoxicidad del mismo es empírica y específica del agente. - - - - -

- Aunque las emulsiones de acetato de polivinilo que constituyen el agente elegido y el vehículo para las composiciones y los sistemas de entrega preparados y utilizados según la invención se han utilizado en la agricultura hasta ahora como se ha indicado anteriormente, ninguna aplicación conocida ha demostrado mejor y más persistente eficacia fungicida para las sales de ditiocarbamato. La patente US 3.873.689 presenta el uso de una pequeña proporción de dispersión de acetato de polivinilo en un sistema de varios componentes para agentes de vegetales tales como Maneb, pero no se revela la mejora de la actividad de agente alguno. - - - - -
- 5.
 - 10.
 - 15.

- Según esta invención, se proveen y usan composiciones fungicidas foliares de una actividad mejor y más sostenida que comprenden una proporción menor de por lo menos una sal ditiocarbamato, una proporción principal de acetato de polivinilo y un vehículo agricolamente aceptable. El material a base de ditiocarbamato, usualmente un polvo humectable, se dispersa típicamente en un concentrado para la pulverización por dilución con agua en un aparato convencional para este fin y puede después adaptarse convenientemente para la combinación con acetato de polivinilo, por ejemplo en una emulsión que comprenda una dispersión estable la
- 20.
 - 25.

cosa de resina sólida en agua. Así, la presente invención proporciona también un método de mejorar la actividad fungicida de las sales de ditiocarbamato proveyendo la sal en combinación con una proporción principal de un polímero de acetato de vinilo. - - - - -

5. Pueden utilizarse niveles de poli(vinilacetato) con respecto a fungicida del orden de 1:1 a 30:1 (relación en peso) o, (a un nivel nominal del 50% de sólidos) de 2:1 a 60:1 basado en la emulsión, aunque frecuentemente se aseguran los resultados óptimos a niveles intermedios de, por ejemplo, 12:1 en base a la emulsión. - - - - -

10. La emulsión foliar fungicida/acetato de polivinilo se aplica usualmente al cultivo para proporcionar de 1/12 a 4 libras/acre (aprox., de 0.1 a 4.48 kg/Ha) de ditiocarbamato. Así, el Maneb/PVAc puede proveerse, por ejemplo, como concentrados que contienen 6% de Maneb con 37.59% a 93.75% de poli(vinilacetato) (emulsión al 55%) y diluirse y aplicarse a un régimen que suministre de 1 a 4 libras/acre (aprox., 1.12 a 4.48 kg/Ha) de Maneb. - - - - -

15. Aunque es muy difícil el análisis del tejido de las hojas con los bajos niveles de aplicación, se considera que el componente fungicida activo es llevado hacia el interior y depositado en las superficies de la planta en combinación con el polímero formador de película. Así, las bolsas o manchas de material aplicado forman trozos de segmentos

20.

25.

de película en general discontinuos pero frecuentemente interconectados. La propiedad de secado rápido y de excelente igualación de las emulsiones de acetato de polivinilo, junto con sus propiedades de blandura, flexibilidad y formación de películas resistentes al agua, hacen que el polímero sea peculiarmente adecuado para la utilización según la invención.

Sin pretender estar limitado por ninguna explicación substancialmente hipotética de los mecanismos implicados, se considera que el fungicida feliar es, por una parte, físicamente aislado por la barrera de película respecto al contacto con las condiciones que conducen a la degradación y a la pérdida de eficacia mientras que, por la otra parte, ofrece suficiente disponibilidad para contrarrestar la infección por hongos y, al mismo tiempo, beneficiarse de la adherencia tenaz al sustrato. Probablemente, una combinación o serie de factores que incluyen la permeabilidad o la porosidad de la película, así como sus propiedades más complejas de barrera y de transferencia de membrana, interactúan para ofrecer el gran aumento de eficacia fungicida que se observa en este sistema. No se conoce con certeza qué mecanismos actúan en la utilización de fungicidas de ditiocarbamato, es decir si los compuestos inicialmente aplicados o los productos de descomposición constituyen el agente activo y si el paso a los tejidos de las plantas o el acceso a los micelios es un factor de limitación de la eficacia. Así, la relación de solubilidad de lípidos en agua del sistema combi

nado de entrega puede dar lugar a una absorción preferente en las esporas de los hongos o en los cojines miceliales. Dado que el tejido de la hoja está típicamente cargado con signo negativo, como lo están los materiales tales como el Zineb, la eficacia fungicida en este sistema debida a la mejor deposición y retención puede hallarse por lo menos debida en parte en la minimización de la carga repelente por recubrimiento con el polímero emulsionado (véase "Dynamics of Deposition and Tenacity of Fungicides" Rich, S. Phitopathology, 44 (1954) pp. 203-213). - - - - -

El efecto del sistema de sal de ditiocarbamato-acetato de polivinilo parece ser también especializado en comparación con las combinaciones de las que pudiera esperarse que presentaran un comportamiento similar. Así, sistemas que utilizaban emulsiones de acetato de polivinilo en combinación con (1) Karathane 25 WD (2,4- y 2,6-dinitro 6-octilfenilcrotonato) para el control de protección de mildiu pulverulento en el pepino (Cucumis sativa), (2) Hinosan 40% EC (fósforoditiolato de o-etil-S,3-difenilo) para el control de la enfermedad por tizón del arroz (Oryza sativa) y (3) Glyphosate (N-(fosfonometilglicina)), para el control herbicida de postbrotado en el "yellow nutsedge" (Cyperus esculentus) no fueron en general eficaces bajo las condiciones normales de lluvia. - - - - -

Una ventaja de la presente invención es la minimización de la frecuencia de reaplicación del fungicida. Dej

de luego, la pérdida de, por ejemplo, Maneb en la región foliar conduce a concentraciones potencialmente indeseables de la sustancia en el suelo, particularmente con los tratamientos repetidos requeridos en el tiempo lluvioso. La retención en las hojas mantiene también los niveles de eficacia a un costo material relativamente reducido. Esto es particularmente ventajoso para el control de enfermedades fúngicas en cultivos tropicales y subtropicales con largas temporadas de crecimiento, tales como banana, café y ñames, dado que pueden bastar unas pocas aplicaciones de fungicida con eficacia retenida utilizando una formulación resistente a la intemperie o a la lluvia, preparada y utilizada según la invención. - - - - -

El sistema de entrega del polímero formador de película es también ventajoso para la aplicación a cultivos de hojas, tales como lechuga, berzas y similares, dado que la película coherente se deposita y tiende a ser descargada por la planta antes de la cosecha debido a la pérdida de tenacidad durante el crecimiento de la planta. En este caso, o incluso cuando el sistema compuesto puede ser eliminado de la hoja por las condiciones climáticas, las presentes composiciones fungicidas, preparadas y utilizadas según la invención se consideran agentes más eficaces de tratamiento del suelo. Sin embargo, los niveles residuales en el suelo pueden controlarse con más eficacia por medio del uso de la presente invención con límites ecológicos. - - - - -

Según una realización preferida, una sal de etilen bis/ditio~~carbamato~~ se aplica a tomates para el control del tiron en combinación con de unas 3:1 a unas 8:1 partes en peso de emulsión de acetato de polivinilo a un nivel de fungicida para proporcionar 2 libras/acre (aprox., 2,24 kg/Ha).
5. Como se ve de los Ejemplos III-IV, se logra un control mejor del 90% con Maneb y dos emulsiones diferentes de PVAc, incluso con una substancial lluvia simulada. - - - - -

Además del Maneb y del Zineb, pueden utilizarse
10. otros fungicidas de su clase, tales como Ferbam (dimetilditio~~carbamato~~ férrico), Ziram (dimetilditio~~carbamato~~ de zinc), Vapan (N-metilditio~~carbamato~~ de sodio), Polyram (mezcla de 5,2 partes en peso (33,9%) de amoníaco de etilenbis(ditio~~carbamato~~)zinc, 1 parte en peso (16,1%) de etilenbis-ácido ditio~~carbámico~~, y anhídrosulfuros y bisulfuros bimoleculares y trimoleculares cíclicos); y el producto de coordinación de etilenbis-ditio~~carbamato~~ (62%) de zinc (2%) y manganeso (16%). Las sales toxicológicamente aceptables, usualmente empleadas, de estos materiales son adecuadas para los
15. presentes fines (véase las patentes US 1.972.961 ó Re: 22,750; 2.317.765; 2.504.404; 2.974.156; 3.248.400 y 3.379.610 citadas aquí a título de referencia). - - - - -
20.

El acetato de polivinilo toma convenientemente la forma de una emulsión, tanto por su fácil mezclado con el
25. agente fungicida principal, como por su adaptabilidad simple a operaciones de pulverización. Desde luego y cuando se

se desee pueden emplearse surfactantes para facilitar la emulsificación. - - - - -

Según la invención, pueden utilizarse convenientemente emulsiones acuosas que comprenden homopolímeros y copolímeros de acetato de vinilo, de tipo bien conocido. Los procesos utilizados para preparar tales emulsiones poliméricas implican en general añadir, con rápida agitación, uno o más de los monómeros al agua que contiene o a la que se añaden, ya sea simultánea o subsiguientemente, surfactantes o agentes emulsionantes, un catalizador o iniciador de polimerización y, en muchos casos, una sustancia formadora de coloides protectores. Esta mezcla se calienta entonces hasta la temperatura de polimerización con agitación continua y se mantiene a esta temperatura hasta que ha tenido lugar la polimerización substancialmente completa del o de los monómeros. Puede practicarse la adición retardada de uno o más monómeros y las técnicas de preemulsión utilizadas para maximizar los contenidos de sólidos (véanse las patentes US 3.637.563 y 3.423.352-3). - - - - -

Las emulsiones de poli(vinilacetato) de pequeño tamaño de partícula (0,1-0,2 micras) con surfactantes aniónicos o no iónicos se hallan comercialmente disponibles, como se hallan también las variantes de gran tamaño de partícula (0,5-3,0 micras) estabilizadas por medio de un coeido protector. El polímero puede estar plastificado o modificado internamente con de 10 a 30 por ciento de unidades como-

noméricas, basado en los ésteres insaturados, tales como los acrilatos, por ejemplo acrilato de estilo, acrilato de butilo y acrilato de 2-etilhexilo, los metilacrilatos y los dialquil- (por ejemplo dibutil- o dioctil-) maleatos o fumaratos.

5. Como coloides protectores se utilizan convencionalmente poli(vinilalcohol) e hidroxietilcelulosa. Se prevé también el uso de agentes coalescentes para mejorar la formación de película (por ejemplo butilcarbitol y los cellosolves). - - -

10. Se prefieren para las finalidades de esta invención el homopolímero y los copolímeros que se secan rápidamente para formar una película blanda, flexible y relativamente transparente. Los mejores resultados se han obtenido con Vin Rez 7R-15 de Stein Hall que comprende un copolímero de poli(vinilacetato) plastificado internamente y un surfactante aniónico, de 55% de sólidos, con un tamaño de partícula de 1 micra, que proporciona una película permanentemente blanda flexible y resistente al agua, o el Vin Rez 202A (Stein Hall) que comprende un homopolímero de poli(vinilacetato) y un surfactante aniónico de 56% de sólidos, con un tamaño de partícula de 2-10 micras, que proporciona una película de buena flexibilidad y de buena resistencia al agua. Se hallan disponibles emulsiones similares, tales como SB-5, SB-9 ó SB-11 (H.B. Feller), Flexbond 300 (Air Reduction), 40 124 Walpol (Seichhold), P529 ó P763 (Borden) y Elvacet 25. 81 900 (duPont). - - - - -

La aplicación de la emulsión en ausencia de fungi

cida presenta desde luego algún efecto favorable como protector pero el resultado se considera debido a algo más que el recubrimiento superficial y la modificación química y física de la superficie per se en vez de a cualquier grado importante de actividad fungicida. - - - - -

5.

Desde luego, se entiende que el ditiocarbamato puede formar parte, sólo, de una pulverización con varios objetivos. Así, el Maneb o el Zineb pueden formularse con Methoxychlor o Sevin, y Rotenone o Malathion para vegetales, el Ferbam puede mezclarse con Methoxychlor o Sevin, y con Malathion para frutos, y el Zineb o Ferbam pueda utilizarse con azufre o Karathane, DDT, lindane o Sevin y el Malathion para flores, árboles y arbustos. - - - - -

10.

Desde luego, se prevén también las combinaciones con pesticidas inorgánicos, siempre que sean compatibles como formulaciones con azufre, sulfato de cobre (básico), óxido de cobre (pardo), mezcla de Burdeos (seco), hidróxido de cobre, azufre calcáreo y similares. Desde luego, pueden incorporarse en las composiciones preparadas y utilizadas según la invención, siempre que sean compatibles, otros agentes para vegetales o plantas, tales como insecticidas, acaricidas, minerales y hormonas, utilizados comúnmente en agricultura para mantener o nutrir la vida de las plantas o para el control o la erradicación de plagas o enfermedades de las mismas o que afectan a la presencia de especies indeseables a sus alrededores. - - - - -

15.

20.

25.

Hablando de manera general, los fungicidas de di
tiocarbamato son de naturaleza más bien protectora que erra
dicante; así, el Zineb, el Polyrax o el Ziram se utilizan
esencialmente para impedir que las esporas o micelios de los
5. hongos que provocan las enfermedades se introduzcan en las
plantas tratadas. El Maneb o el Ferbam tienen cierto carác-
ter erradicante, pero esta clase se aplica típicamente antes
de la infestación lo que da lugar a una reaplicación frecuente
te, reaplicación a la que esta invención pretende minimizar.

10. Si bien la invención se ha descrito anteriormen-
te con referencia particular a la aplicación foliar donde
se ilustran ópticamente sus ventajas, debe entenderse que el
sistema es también eficaz como fungicida en otros usos con-
vencionales en prados y jardines o para cultivos agrícolas.

15. Así, el Zineb se utiliza comúnmente como agente de aplicación
al suelo para el control de cierto número de enfermedades
del césped. - - - - -

Los distintos fungicidas a base de ditiocarbamato
tienen aplicaciones variables, preferidas o específicas, de
20. uso reconocido, y los niveles de respuesta varían, por ejem-
plo, entre los mildius y los tizones. La práctica de esta in
vención está por ello gobernada, en algunos aspectos, por
los conocimientos convencionales del técnico en la elección
de agentes, en los niveles o dosis de tratamiento y simila-
25. res, para el control activo. - - - - -

Se pretende que el componente fungicida foliar activo se utilice dentro de los límites de dosis recomendados para la especie y las infestaciones indicadas en el "EPA Compendium of Registered Pesticides" y se considera que podrán utilizarse menores dosis de fungicida para un control eficaz según la práctica de esta invención. Así, el Maneb se empleará típicamente a una dosis de 1,2 a 1,6 lb/100 gal/acre en el control de infestación fúngica en frutas, verduras y plantas ornamentales. Para los tomates, las dosis pueden oscilar entre 0,4 y 3,2 lb/100 galones. - - - - -

5.

10.

Los niveles o dosis de aplicación pueden variar con los ecosistemas del caso y especialmente, con los ambientes tropicales y subtropicales, puede requerirse un nivel superior de aplicación para proporcionar un control eficaz, por ejemplo en el tratamiento de las enfermedades de la banana (tales como la mancha de las hojas de la banana (Mycosphaerella musicola), la enfermedad de Sikatoka (Cercospora musae), la enfermedad negra de la hoja (Mycosphaerella Fijiensis), el tizón de la banana (Uromyces musae), la mancha de la hoja Cordana (Cordana musae), el punto de Johnson (Piricularia grisea) y la Anthracnosa (Colletotrichum musae) o las enfermedades del café, tales como el tizón del café (Hemileia vastatrix o coffealeicola). - - - - -

15.

20.

El sistema fungicida utilizado según la invención puede prepararse fácilmente por mezcla de los agentes en con

25.

centrados preconstituidos o en el campo. Convenientemente, la sal ditiocarbamato se diluye en agua a una relación de 10:1 en peso aproximadamente y el agente diluido se mezcla con la emulsión de poli(vinilacetato) por agitación de rutina a temperatura ambiente, para efectuar una interdispersión destinada a la aplicación. - - - - -

5.

Como medida de la eficacia de los presentes sistemas fúngicos bajo condiciones de lluvia en el campo se empleó un equipo de simulación de lluvia como el revelado en Chemistry and Industry, 29 Marzo 1969, p. 414. Básicamente, el aparato emplea una pulverización o rociado de agua de grifo a 20 psi (aprox., 1,4 kg/cm²) dirigida normalmente contra una hoja mantenida a una distancia de unas 3 pulgadas (aprox. 75 mm) de la tobera. El cabezal de pulverización se hace desplazarse transversal y lentamente respecto a la hoja y aplica unos 3 ml de agua/seg. El agua se recoge cada 50 segundos y la pulverización se replica para alcanzar la dosis total prevista. Se empleó una tobera de chorro T del tipo que puede obtenerse de Spraying Systems. - - - - -

10.

15.

La invención se ilustra adicionalmente, sin carácter limitativo, en los siguientes Ejemplos. Se utilizó Maneb en cada caso como polvo humectable compuesto por 80% de agente activo y 20% de sustrato inorgánico inerte con surfactante. El control porcentual de hongos representa el cálculo de los puntos de infección totales porcentuales en

20.

25.

- plantas tratadas, en comparación con los puntos de infección totales en controles inoculados no tratados. A los efectos oportunos se dan las siguientes equivalencias para las unidades anglosajonas: 1 libra = 0,453 kg; 1 galón = 3,78 l; 1 acre = 0,4 Ha; °C = (°F-32) x 0,555; 1 pulgada = 25,4 mm. -
- 5.

EJEMPLO I

- Se aplicó homopolímero de poli(vinilacetato) (Vin Rez 202A: Stein Hall, 55% de sólidos) solo, a 600 ppm (emulsión, equivalente a 0,5 lb/acre a 100 gal. o a unos 0,25 lb/acre de poli(vinilacetato)) a 9 plantas de tomate que se trasladaron al invernadero después del secado. Después de 4 horas del tratamiento con el PVAc, 6 de estas plantas se colocaron en una cámara de lluvia y se sometieron a una lluvia simulada de una pulgada, se dejaron secar y luego se devolvieron al invernadero. Después de 24 horas del tratamiento con PVAc, tres de las 6 plantas se sometieron a una lluvia simulada colocándolas en la cámara de lluvia y sometiéndolas a una lluvia simulada adicional de una pulgada y se dejaron secar. En este momento, las 9 plantas tratadas con PVAc 202A se sacaron del invernadero y se llevaron a la zona de tratamiento, se inocularon por pulverización con una suspensión mixta de esporas y de zoosporas de *Phytophthora infestans* (comúnmente tizón) y se colocaron inmediatamente en una cámara de incubación mantenida a 70°F y 95% más HR. Después de 40 horas en la cámara de incubación, las plantas se sacaron y se observaron por lo que se refiere a las le-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

siones totales por infección de las tres hojas superiores. Se determinó la eficacia de los tratamientos por comparación directa con controles inoculados no tratados. - - - - -

5. Por medio del mismo proceso se trataron plantas de tomate con sólo Maneb (etilenbis/clitocarbamato/manganeso, 80 PH) a 100 ppm y se compararon con el control no tratado inoculado. - - - - -

10. Se trataron también plantas de tomate de la misma manera con un sistema fúngico preparado y utilizado según la invención, que comprendía 100 ppm de Maneb dispersado en emulsión de poli(vinilacetato) Vin Rez 202A a 600 ppm. - - -

Los resultados, expresados como % de control de los hongos con respecto a los controles no tratados inoculados, se tabulan como sigue: - - - - -

<u>Tratamiento</u>	<u>Lluvia simulada</u>	<u>Control hongos %</u>
	0	0
A. PVAc 202A, 600 ppm.	1 ^a a 4 horas	17
	1 ^a a 4 horas y 24 hrs.	49
B. Maneb, 100 ppm.	0	54
	1 ^a a 4 horas	51
	1 ^a a 4 horas y 24 hrs.	52
C. Maneb, 100 ppm. y PVAc 202A, 600 ppm.	0	77
	1 ^a a 4 horas	77
	1 ^a a 4 horas y 24 hrs.	61

15. Así, incluso a niveles relativamente bajos de Maneb

- se logró un grado significativo de control de hongos por medio del sistema fungicida preparado y utilizado según la invención, lo que demostraba una eficacia considerablemente mayor que con cualquier tratamiento solo. Los niveles superiores de eficacia se mantuvieron incluso después de una lluvia substancial y repetida. - - - - -
- 5.

EJEMPLO II

- Se aplicó copolímero de poli(vinilacetato) (Vin Rez 7R-15; Stein Hall, 55% de sólidos) solo a 600 ppm (emulsión, equivalente a 0,5 lb/acre a 100 gal. o unas 0,25 lb/acre de poli(vinilacetato) a 9 plantas de tomate que se llevaron al invernadero después del secado. Después de 4 horas del tratamiento con el PVAc, 6 de estas plantas se colocaron en la cámara de lluvia, se sometieron a una lluvia simulada de 1 pulgada, se dejaron secar y se devolvieron entonces al invernadero. Después de 24 horas del tratamiento con PVAc, 3 de las 6 plantas sometidas a lluvia simulada se colocaron en la cámara de lluvia, se sometieron a una lluvia simulada de otra pulgada y se dejaron secar. En este momento, las 9 plantas tratadas con PVAc 7R-15 se sacaron del invernadero y se llevaron a la zona de tratamiento, se inocularon por pulverización con una suspensión mixta de esporas y de zoosporas de *Phytophthora infestans* (comúnmente tizón) y se colocaron inmediatamente en una cámara de incubación mantenida a 70°F y 95% HR. Después de 40 horas en la cámara
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

de incubación, las plantas se sacaron y se observaron por lo que se refiere a lesiones totales por infección en las tres hojas superiores. La eficacia de los tratamientos se determinó por comparación directa con controles inoculados no tratados. - - - - -

5.

Por medio del mismo proceso, se trataron plantas de tomate con Maneb (stilenbis[ditiocarbamato] manganeso), 80 PH) solo a 100 ppm y se compararon con el control no tratado inoculado. - - - - -

10.

Se trataron también de la misma manera plantas de tomate con un sistema fúngico preparado y utilizado según la invención, que comprendía 100 ppm de Maneb, dispersado en emulsión de copolímero de poli(vinilacetato) Vin Rex 7R-15 a 600 ppm. - - - - -

15.

Los resultados, expresados como control porcentual de hongos con respecto a los controles inoculados no tratados, se tabulan como sigue: - - - - -

<u>Tratamiento</u>	<u>Lluvia simulada</u>	<u>Control de hongos %</u>
A. PVAc 7R-15, 600 ppm.	0	0
	1" a 4 horas	0
	1" a 4 horas y 24 hrs.	42
B. Maneb, 100 ppm.	0	54
	1" a 4 horas	51
	1" a 4 horas y 24 hrs.	52
C. Maneb, 100 ppm. PVAc 7R-15, 600 ppm.	0	68
	1" a 4 horas	34
	1" a 4 horas y 24 hrs.	87

Así, incluso a niveles relativamente bajos de Maneb, se logró un grado importante de control de hongos por medio del sistema fungicida preparado y utilizado según la inversión, lo que demostraba una eficacia considerablemente mayor que con cualquiera de los tratamientos solos. Se mantuvieron superiores niveles de eficacia incluso después de una lluvia substancial y repetida. - - - - -

EJEMPLO III

Se repitió el proceso del Ejemplo I excepto que la proporción de Vin Rez 202A se aumentó en cada caso a 1200 ppm, equivalente a 1 lb/acre a 100 gal. o unas 0,5 lb/acre de poli(vinilacetato). Se obtuvieron los siguientes resultados: - - - - -

<u>Tratamiento</u>	<u>Lluvia simulada</u>	<u>Control de hongos %</u>
A. PVAc 202A, 1200 ppm	0 1" a 4 horas 1" a 4 horas y 24 hrs.	0 17 49
B. Maneb, 100 ppm.	0 1" a 4 horas 1" a 4 horas y 24 hrs.	77 81 27
C. Maneb, 100 ppm. y PVAc 202A	0 1" a 4 horas 1" a 4 horas y 24 hrs.	99 100 96

Aunque en tal ensayo la diferenciación relativa recibe una atribución más importante que los valores absolutos que varían con cada ensayo a ensayo, el grado relativo de control obtenido aquí para el sistema combinado es

notable y el efecto del deslavado del Maneb con la aparente lluvia repetitiva es evidente. - - - - -

EJEMPLO IV

5. Se repitió el proceso del Ejemplo II, excepto que la proporción de Vin Rez 7R-15 se aumentó en cada caso a 1900 ppm. Se obtuvieron los siguientes resultados: - - - - -

<u>Tratamiento</u>	<u>Lluvia simulada</u>	<u>Control de hongos %</u>
	0	0
A. PVAc, 7R-15	1" a 4 horas	19
1200 ppm.	1" a 4 horas y 24 hrs.	31
B. Maneb,	0	77
100 ppm.	1" a 4 horas	81
	1" a 4 horas y 24 hrs.	27
C. Maneb,	0	98
100 ppm. y	1" a 4 horas	97
PVAc, 1200 ppm.	1" a 4 horas y 24 hrs.	95

Puede realizarse la misma observación para el co polímero que en el Ejemplo III, con respecto al homopolímero, lo que indica la equivalencia general de las especies. - - -

10.

EJEMPLO V

Se repitió el proceso de los Ejemplos I-II excepto que se aumentó la concentración de la emulsión de acetato de vinilo a 4800 ppm, con los siguientes resultados: - - - -

<u>Tratamiento aplicado</u>	<u>ppm</u>	<u>Lluvia simulada</u>	<u>Control de hongos</u>
PVAc 202A,	4800	0	8
		1" a 4 horas	30
		1" a 4 horas y 34 hrs.	0
PVAc 7R-15,	4800	0	3
		1" a 4 horas	0
		1" a 4 horas y 24 hrs.	9
Maneb,	100	0	46
		1" a 4 horas	37
		1" a 4 horas y 24 hrs.	20
Maneb, + PVAc 202A,	100 4800	0	62
		1" a 4 horas	34
		1" a 4 horas y 24 hrs.	44
Maneb, + PVAc 7R-15,	100 4800	0	71
		1" a 4 horas	18
		1" a 4 horas y 24 hrs.	41

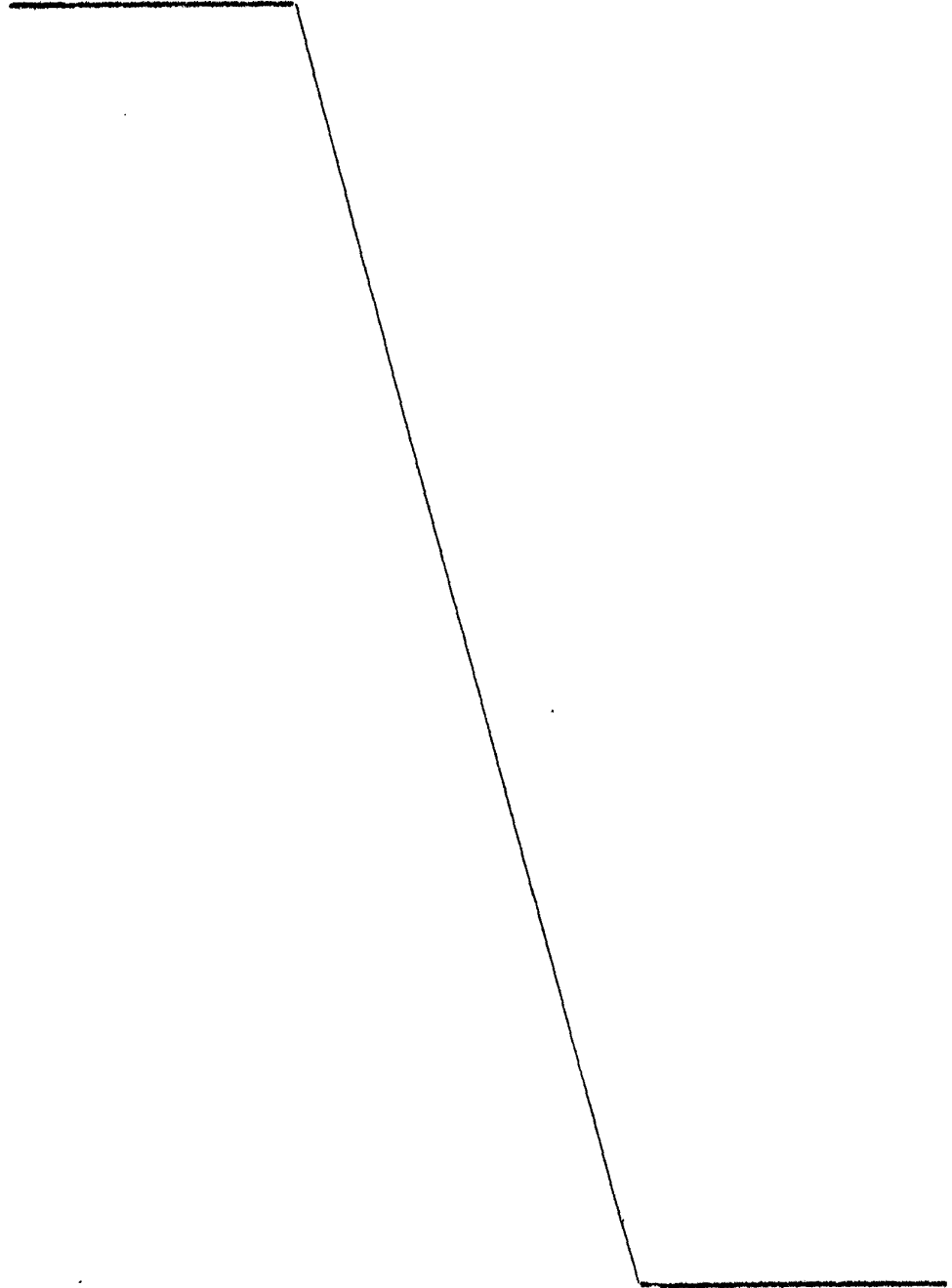
Aunque se observa cierto aumento de eficacia, se observa también que el comportamiento en las relaciones intermedias (12:1) de los Ejemplos III-IV es el preferido. - -

EJEMPLO VI

5. El sistema fúngico de la invención puede también aplicarse al cultivo de frutos y frutos secos tales como almendras, manzanas, albaricoques, bananas, arándanos, higos, uvas, nectarinas, papayas y melocotones, vegetales tales como espárragos, habichuelas, brócoli, coles de Bruselas, coliflor, berzas, apio, maíz, pepinos, lechugas, melones, pimientos y espinacas y otros cultivos tales como ñames, café y tabaco, para el control eficaz de su infestación fúngica.
- 10.

A los efectos consiguientes se declaran de nove-

dad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las reivindicaciones que siguen. - - - - -



REIVINDICACIONES

- 5. 1.- Método de mejorar la actividad fungicida de las sales ditiocarbamato, caracterizado porque, en un sistema acuoso, se combina una sal ditiocarbamato con un polímero acuoso de acetato de vinilo de formación de película, eligiéndose las cantidades relativas de componentes de modo que exista una relación polímero a sal de entre 1:1 y 30:1, se procede a surfactar simultánea o subsiguientemente el sistema y se dispersa el conjunto. - - - - -
- 10. 2.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el conjunto se dota también de un vehículo agrícolamente aceptable. - - - - -
- 3.- Método según la reivindicación 2, caracterizado porque el vehículo es agua. - - - - -
- 15. 4.- Método según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la relación de polímero de acetato de vinilo a la sal es de entre unos 3:1 y 30:1. - - - - -
- 5.- "MÉTODO DE MEJORAR LA ACTIVIDAD FUNGICIDA DE LAS SALES DITIOCARBAMATO". - - - - -
- 20. Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veintiseis hojas foliadas y

mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 19 ENE. 1977

P.A. M. CURELL SUÑOL



ngi.

