



323401



MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
e n
E S P A Ñ A
por VEINTE años

a nombre de FISON'S PEST CONTROL LIMITED, entidad británica, establecida en Harston, Cambridgeshire, Inglaterra, por:

"UN PROCEDIMIENTO QUE COMPRENDE LA UTILIZACION, COMO INSECTICIDA, DE UN BENCIMIDAZOL"

=====

El presente invento se refiere a nuevos procedimientos insecticidas.

Se ha encontrado que los bencimidazoles sustituidos, tal como se definen seguidamente poseen actividad fisiológica, y muchos de ellos son particularmente útiles como herbicidas. Se ha encontrado ahora que los bencimidazoles sustituidos tal como se definen seguidamente son activos como insecticidas, siendo muchos de ellos altamente activos. Estos compuestos son capaces de ser utilizados

5

323401

17



generalmente como insecticidas; sin embargo, son particularmente apropiados para utilizations industriales en las que son empleados para proteger materiales susceptibles tales como textiles, papel, madera, etc. de los estragos de los insectos y en algunos casos para hacer a dichos materiales inmunes al ataque. Una utilización particularmente importante es la de comunicar resistencia contra las polillas a los productos textiles y tejidos.

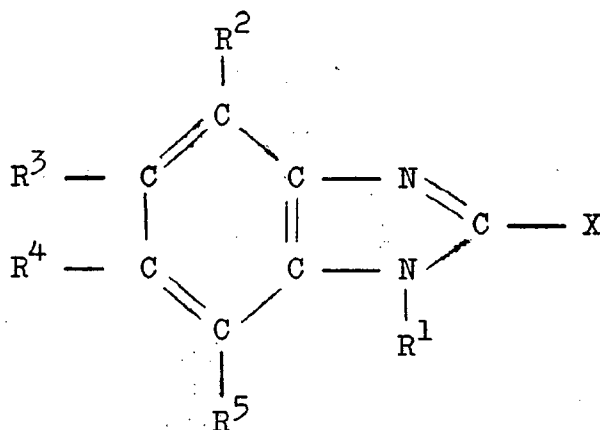
Así, los compuestos del invento, aunque son insecticidas, son especialmente agentes que comunican resistencia a las polillas, agentes contra los insectos que comen queratina y agentes para la protección de materiales queratínicos contra el ataque de los insectos.

Correspondientemente el presente invento cubre la utilización, como insecticida, de un bencimidazol sustituido tal como se define seguidamente. Una realización general del invento es la utilización de los bencimidazoles sustituidos para el tratamiento de plantas, del suelo, de zonas de tierra o acuáticas con el fin de reprimir los insectos. Una realización preferida del invento es el procedimiento de tratar materiales inanimados susceptibles al ataque de los insectos por aplicación a los mismos o por incorporación en ellos de un bencimidazol sustituido tal como se define seguidamente. El invento cubre particularmente esta utilización para comunicar resistencia contra la polilla. El invento se refiere también a los materiales tratados de acuerdo con el invento.

Por el término "bencimidazol sustituido", tal como se utiliza en esta memoria, se entiende un compuesto de la fórmula:

323401

17 MAY



10 en la que R^1 es hidrógeno, un grupo alcohilo inferior o
 -COOR⁶ en que R^6 es un radical alcohilo (por ejemplo de 1
 a 6 átomos de carbono, tal como metilo, etilo o propilo),
 alcohilo sustituido (por ejemplo clorometilo o bromoeti-
 15 lilo), arilo (por ejemplo fenilo o naftilo) o arilo susti-
 tuido (por ejemplo tolilo o xililo), y R^2 , R^3 , R^4 y R^5
 son iguales o diferentes y están seleccionados entre el
 grupo que comprende radicales hidrógeno, alcohilo (por
 ejemplo de 1 a 6 átomos de carbono tal como metilo, etilo
 o propilo), hidroxilo, alcoxi (por ejemplo metoxi, etoxi o
 20 butoxi), nitro, halógeno (por ejemplo cloro, bromo o fluo-
 ro), pseudo-halógeno (por ejemplo ciano, tiociano, isotio-
 ciano o azido), alcohilo sustituido (por ejemplo trifluo-
 rometilo, clorometilo, bromometilo, triclorometilo, hidro-
 ximetilo, 2-cloroetilo, 2-hidroxi-etilo o 2-metoxietilo),
 25 carboxi, carboxi éster, carboxi amida, carboxi amida
 N-sustituida o di-sustituida, amino o amino mono- o di-sus-
 tituido (por ejemplo metilamino, dimetilamino, acetilami-
 no, trifluoroacetilamino, benceno-sulfonamido, paratolue-
 no-sulfonamido, metano-sulfonamido), tiol, alcohiltiol y
 30 derivados oxigenados de éstos (por ejemplo -SOR⁷ o -SO₂R⁷
 en que R^7 es alcohilo), ácidos sulfónicos y ésteres y ami-



das de éstos y amidas sustituidas (por ejemplo fenilsulfamilo, etilsulfamilo, cloroetilsulfamilo) y un anillo heterocíclico unido al sistema de bencimidazol a través de un átomo de nitrógeno, y en que X es trifluorometilo o pentafluoroetilo, o una sal o derivado funcional de dicho bencimidazol, cuando éste existe.

Las sales de los bencimidazoles sustituidos abarcadas por el presente invento pueden comprender sales de amonio, sales metálicas tales como por ejemplo sales de sodio, potasio, calcio, zinc, cobre y magnesio, sales de amina tales como por ejemplo sales de metilamina, etilamina, dimetilamina, trietilamina, etanolamina, trietilamina y bencilamina. De acuerdo con una realización preferida, las sales son sales de metal alcalino. Generalmente las sales de metal alcalino son sólidos cristalinos fácilmente solubles en agua.

Las sales pueden ser preparadas haciendo reaccionar el bencimidazol en solución o suspensión acuosa o en disolvente acuoso-orgánico con un compuesto alcalino del metal, tal como el hidróxido o con la amina, cuando ésta es apropiada. Las sales metálicas pueden ser preparadas también por metátesis por ejemplo entre la sal de metal alcalino del bencimidazol y una sal del metal. Algunos de los bencimidazoles son también básicos y pueden formar sales con ácidos fuertes tales como ácido clorhídrico.

Muchos de los compuestos de acuerdo con el presente invento poseen actividad fungicida e insecticida, y consecuentemente los objetos tratados pueden ser hechos también anti-hongos o resistentes al desarrollo de hongos.

323401

17



El invento es de particular aplicación para el tratamiento de la materia inanimada. Los materiales así tratados pueden comprender por ejemplo madera, papel, madera de construcción, tejidos, fibras sintéticas, plásticos, material de saquerío, yute, grano, harina, composi-
5 ciones de pintura y barniz, adhesivos, colas, materiales de construcción, etc.

El procedimiento para el tratamiento de materia
les inanimados puede comprender cualquier método de contac-
10 to o de incorporación. Así, por ejemplo los materiales pueden ser pulverizados, recubiertos o impregnados con una solución o suspensión que contenga el bencimidazol sustituido, o si se desea el material puede ser sumergido en un baño que contenga dicho compuesto. La impregnación puede
15 de ser llevada a cabo por ejemplo a presión reducida o a alta presión o a alta temperatura, si así se desea. Cuando ésto es apropiado, el bencimidazol sustituido puede ser incorporado en los materiales a tratar. Así, por ejemplo, el bencimidazol sustituido puede ser incorporado en
20 composiciones de pintura, barniz o colorantes; la composición resultante es resistente al ataque de los insectos tal como lo son los artículos pintados o tratados con la misma.

Es también posible incorporar el bencimidazol
25 sustituido en fibras sintéticas o plásticos durante la fabricación. Así por ejemplo, en el caso de la viscosa, el bencimidazol sustituido puede ser incorporado durante la fabricación por inclusión en la solución antes de la coagulación e hilatura. Los compuestos pueden ser incorporados también fácilmente en materiales de construcción ta-
30

323401

17 MAR



les como mortero.

Muchos de los bencimidazoles sustituidos muestran prolongada actividad sobre los materiales inanimados. La actividad puede persistir durante muchos meses, o más, y en algunos casos es resistente a las operaciones de lavado.

Una realización especialmente preferida del invento es el tratamiento de fibras, hilos y productos textiles con el fin de comunicar resistencia a la polilla, y fines relacionados. Tal como se ha indicado, con las fibras sintéticas es posible incorporar los compuestos durante la fabricación. Con otras fibras y productos textiles, el tratamiento de acuerdo con el invento puede ser llevado a cabo de cualquiera de las maneras convencionales incluyendo sumergir y pulverizar como una operación separada o combinada con otros tratamientos tales como teñir, comunicar resistencia a la llama, impermeabilizar, etc.

Los bencimidazoles sustituidos en los que R^1 es hidrógeno son solubles en líquidos alcalinos en forma de sus sales, por ejemplo en forma de sales de metal alcalino. Dichas soluciones pueden ser utilizadas en un baño de inmersión. Si se desea, la inmersión se puede llevar también a cabo en un baño ácido; en tales casos los bencimidazoles sustituidos pueden ser añadidos como suspensiones finas de polvos humectables o como soluciones de aceites emulsificables con agentes suspendedores para evitar la floculación y precipitación. Alternativamente, los bencimidazoles sustituidos pueden ser aplicados en solución en un disolvente orgánico volátil, por ejemplo un disolvente

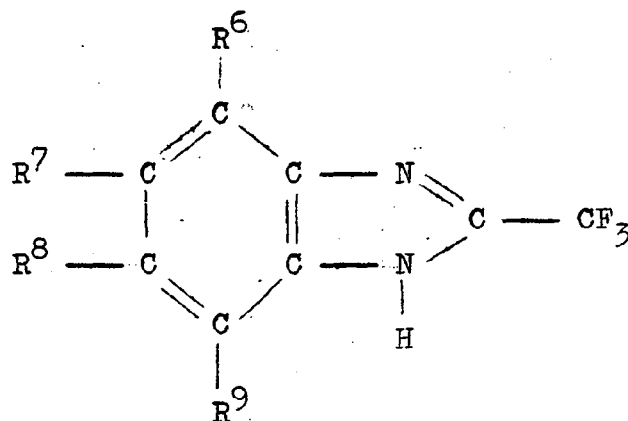


utilizado en la limpieza en seco tal como tricloroetileno.

El presente invento abarca también los materiales inanimados tratados por el procedimiento que se acaba de identificar.

5 De acuerdo con una realización especialmente preferida, el invento se refiere a un procedimiento para comunicar resistencia a las polillas a tejidos y productos textiles que comprende ponerlos en contacto con un benzimidazol sustituido de la fórmula:

10



15

en la que R^6 , R^7 , R^8 y R^9 son hidrógeno, halógeno (por ejemplo cloro, bromo, yodo o fluor) o un anillo heterocíclico saturado unido a través de un átomo de nitrógeno (por ejemplo piperidina o morfolina) siendo al menos dos de dichos grupos halógeno y no siendo más de uno de dichos grupos un anillo heterocíclico saturado.

25 Compuestos que han sido encontrados como especialmente activos para comunicar resistencia a la polilla incluyen 4,5,6-tricloro-7-bromo-2-trifluorometilbencimidazol, 4,5,6-tricloro-7-(1'-piperidino)-2-trifluorometilbencimidazol, 4,5,7-tribromo-2-trifluorometilbencimidazol y
30 4,5-dibromo-6,7-dicloro-2-trifluorometilbencimidazol.

323401



Aunque el presente invento concierne principalmente al tratamiento de materiales inanimados, y especialmente a comunicar resistencia a la polilla a productos textiles y tejidos, el presente invento se extiende también al tratamiento de organismos vivos para la destrucción de los insectos. Así, por ejemplo, las composiciones que contienen los bencimidazoles sustituidos pueden ser aplicadas a animales y plantas para la destrucción de los insectos.

10 Los insectos y plagas contra los que el presente invento proporciona protección incluyen insectos voladores tales como moscas, mosquitos, mariposas, polillas, escarabajos, áfidos o pulgones etc., plagas reptantes tales como larvas, gusanos, arañas, escarabajos etc. El presente invento tiene especial aplicación en proporcionar protección contra los escarabajos y larvas de polillas.

15 Los compuestos de acuerdo con el invento matan los insectos cuando son ingeridos y también tienen una buena y persistente acción de contacto cuando los insectos adultos o las larvas andan o se arrastran sobre las superficies tratadas con el compuesto.

20 Las composiciones de los bencimidazoles sustituidos utilizados de acuerdo con el presente invento pueden ser convencionales. Estos compuestos pueden ser incorporados en una solución o suspensión acuosa con o sin uno o más de los materiales que comprenden agentes humectantes, agentes para dar pegajosidad, antifloculantes y similares. En muchos casos es lo más conveniente utilizar una solución acuosa de una sal del bencimidazol sustituido en el tratamiento de materiales de acuerdo con el invento.

323401

17 M



Así, en el tratamiento de materiales textiles, el tratamiento de acuerdo con el presente invento puede ser combinado con una operación convencional de lavado.

Alternativamente, el bencimidazol sustituido puede ser disuelto o dispersado en un disolvente o no-disolvente orgánico con o sin un agente humectante. Dichos disolventes incluyen aceites vegetales naturales, tales como aceite de oliva o aceite de aráquida, o aceites de petróleo.

Los bencimidazoles sustituidos pueden ser mezclados también con un agente humectante, con o sin la incorporación de los materiales sólidos pulverizados o divididos arriba indicados, de manera que se obtiene un producto humectable que es capaz de utilizarse como tal o como una suspensión o dispersión en agua u otros diluyentes líquidos.

El bencimidazol sustituido puede ser incorporado por ejemplo con medios inertes sólidos comprendiendo materiales sólidos pulverizados o divididos, por ejemplo arcillas, arenas, talco, mica, fertilizantes y similares, comprendiendo dichos productos materiales en polvo o de mayor tamaño de partículas.

Los agentes humectantes utilizados pueden comprender compuestos aniónicos tales como por ejemplo jabones, ésteres de sulfato graso tales como sulfato de dodecilsodio, sulfonatos aromáticos grasos tales como alcohol bencenosulfonatos o butilnaftalenosulfonatos, sulfonatos grasos más complejos tales como el producto de condensación de amida de ácido oléico y N-metiltaurina o sulfonato de sodio de ácido dioctilsuccínico. Los agentes humec-

323401



17

5 tantes pueden comprender también agentes no-iónicos tales como por ejemplo productos de condensación de ácidos grasos, de alcoholes grasos o de fenoles sustituidos por radicales grasos con óxido de etileno, o ésteres y éteres grasos de azúcar o alcoholes polivalentes, o los productos obtenidos de los últimos por condensación con óxido de etileno, o los productos conocidos como copolímeros en bloque de óxido de etileno y óxido de propileno. Los agentes humectantes pueden comprender también agentes catiónicos tales como por ejemplo bromuro de cetil trimetilamonio y similares.

10 Los siguientes ejemplos están dados para ilustrar el presente invento; las partes y porcentajes están en peso salvo que se indique lo contrario.

15 Ejemplos 1 a 10

20 Un concentrado en acetona de cada uno de los bencimidazoles sustituidos abajo indicados fue diluido en agua para proporcionar soluciones que contenían 30 y 100 partes por millón (ppm) de ingrediente activo. Estas soluciones fueron pulverizadas sobre discos de 2 cm de hojas de alubia de Francia montados sobre papel de filtro húmedo y los discos fueron cubiertos entonces con adultos de acaró araña roja de invernadero (*Tetranychus telarius*). Con cada compuesto se obtuvo una muerte completa de los ácaros en un espacio de 2 horas con ambas concentraciones.

25 1) 5-nitro-2-trifluorometilbencimidazol; 2) 4-cloro-6-bromo-2-trifluorometilbencimidazol; 3) 4,5,6-tricloro-2-trifluorometilbencimidazol; 4) 4-bromo-6-cloro-2-trifluorometilbencimidazol; 5) 6-cloro-4-nitro-2-trifluorometilbencimidazol; 6) 4-nitro-6-bromo-2-trifluorometilbencimidazol;

323401 17 MAY



7) 1-carboisopropoxi-4,5,6-tricloro-2-trifluorometilbencimidazol; 8) 5-cloro-6-nitro-2-trifluorometilbencimidazol; 9) 1-carbometoxi-4,5,6-tricloro-2-trifluorometilbencimidazol; 10) 5,6-dicloro-1-metil-2-trifluorometilbencimidazol.

Ejemplos 11 a 25

Una solución en acetona de cada uno de los benci midazoles sustituidos abajo indicados fue pulverizada: se bre discos de 7 cm de hojas de col para proporcionar recu brimiento de 3 microgramos de ingrediente activo por cm². Después de que el disolvente se evaporó, los discos fue ron colocados en placas o cápsulas Petri de 9 cm y fueron infectados cada uno con 10 larvas de segundo instar de la mariposa blanca de la col (pieris brassicae). Con cada compuesto se obtuvo una muerte completa de las larvas en un espacio de 24 horas.

11) 4-morfolino-5,6,7-tricloro-2-trifluorometilbencimidazol; 12) 5-ciano-2-trifluorometilbencimidazol; 13) 5,6-dicloro-2-trifluorometilbencimidazol; 14) 4,7-dicloro-2-trifluorometilbencimidazol; 15) 4,7-dibromo-2-trifluorometilbencimidazol; 16) 6-cloro-4-nitro-2-trifluorometilbencimidazol; 17) 5-cloro-6-nitro-2-trifluorometilbencimidazol; 18) 4,5,6-tricloro-2-trifluorometilbencimidazol; 19) 4,6,7-tricloro-2-trifluorometilbencimidazol; 20) 5-fluoro-4,6,7-tricloro-2-trifluorometilbencimidazol; 21) 5-bromo-4,6,7-tricloro-2-trifluorometilbencimidazol; 22) 1-metil-4,5,6,7-tetracloro-2-trifluorometilbencimidazol; 23) 1-carbometoxi-4,5,6-tricloro-2-trifluorometilbencimidazol; 24) 1-carboisopropoxi-4,5,6-tricloro-2-trifluorometilbencimidazol; y 25) 1-carbofenoxi-4,5,6-tricloro-2-tri

323401



fluorometilbencimidazol.

Ejemplos 26 a 34:

Papeles de filtro de 9 cm de diámetro fueron
tratados con soluciones en acetona de los bencimidazoles
5 sustituidos abajo indicados y cuando se evaporó el disol-
vente, fueron colocados en cápsulas de cristalización (9
cm x 4 cm). Las concentraciones de las soluciones fueron
ajustadas de manera que partes alícuotas de 1 ml depósita
das sobre los papeles produjeron depósitos equivalentes
10 3.230, 1.077 y 323 mg/m².

Moscas hembras adultas (*Musca domestica*), lige-
ramente anestesiadas con dióxido de carbono fueron intro-
ducidas entonces en las cápsulas y se colocó sobre cada
una una tapa de vidrio. Cuando se examinaron después de
15 24 horas, se encontró que todos los tratamientos habían
proporcionado una muerte completa de los insectos.

26) 4-cloro-2-trifluorometilbencimidazol; 27) 4-nitro-2-
trifluorometilbencimidazol; 28) 4,7-dicloro-2-trifluorome-
tilbencimidazol; 29) 6-cloro-4-nitro-2-trifluorometilben-
20 cimidazol; 30) 1-metil-4,5,7-tricloro-2-trifluorometilben-
cimimidazol 31) 6-bromo 4-nitro-2-trifluorometilbencimida-
zol; 32) 1-carboisopropoxi-4-cloro-6-bromo-2-trifluorome-
tilbencimidazol; 33) 1-carbofenoxi-6-cloro-4-nitro-2-tri-
fluorometilbencimidazol; 34) 4-bromo-2-trifluorometilben-
25 cimidazol.

Ejemplos 35 a 40

Soluciones en acetona de los bencimidazoles
abajo indicados fueron añadidas a harina en dosis que pro-
porcionaban 300, 100 y 30 ppm en peso de ingrediente acti-
30 vo por peso de harina. Después que se hubo evaporado el

323401



17 MAY 1966

disolvente, la harina fue mezclada íntimamente o a fondo a cada nivel de concentración. Porciones de la harina tratada fueron colocadas en tubos de vidrio (7,5 x 2,5 cm) y se añadieron a cada tubo 10 escarabajos de harina adultos (*Tribolium confusum*). Después de 5 días se encontró que todos los tratamientos con todos los compuestos, habían proporcionado una muerte completa de los escarabajos.

35) 4,6,7-tricloro-2-trifluorometilbencimidazol; 36) 1-metil-4-bromo-5,6,7-tricloro-2-trifluorometilbencimidazol; 37) 5-fluoro-4,6,7-tricloro-2-trifluorometilbencimidazol; 38) 1-metil-5-fluoro-4,6,7-tricloro-2-trifluorometilbencimidazol; 39) 5-bromo-4,6,7-tricloro-2-trifluorometilbencimidazol; 40) 1-metil-4,5,6,7-tetracloro-2-trifluorometilbencimidazol.

Ejemplos 41 a 46

Los bencimidazoles sustituidos abajo indicados fueron formulados en polvos humectables de la siguiente composición:

20	Bencimidazol sustituido	25%
	Agente dispersante (Dyapol PT)	5%
	Agente humectante (Hoe S2/268)	1%
	Arcilla de china o caolín	69%

Las composiciones fueron suspendidas en agua y pulverizadas sobre papel de copia para proporcionar depósitos de bencimidazol sustituido de 323, 107,7 y 32,3 mg/m².

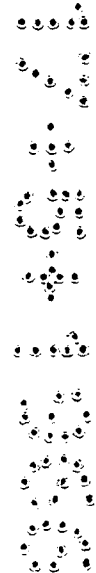
Mosquitos hembras adultos (*Aedes aegypti*) fueron transportados a cajas utilizando este papel de copia como piso y fueron entonces retirados a cajas de almacenaje

323401



normales después de 1, 2 y 4 horas de exposición. Las mortalidades fueron evaluadas a las 24 horas y están dadas en la siguiente tabla, expresadas como % de muertes.

Compuesto	Tiempo de exposición en horas	Mortalidades.		
		323 mg/m ²	107,7 mg/m ²	32,3 mg/m ²
4,7-dicloro-2-trifluorometilbencimidazol	1	0		
	2	63		
	3	100		
6-cloro-4-nitro-2-trifluorometilbencimidazol	1	100	100	100
4-cloro-2-trifluorometilbencimidazol	1	83		
	2	100		
4-nitro-2-trifluorometilbencimidazol	1	71		
	2	100		
6-bromo-2-trifluorometilbencimidazol	1	100		
6-bromo-4-nitro-2-trifluorometilbencimidazol	1	100	100	100



323401



Ejemplos 47 a 53

Papeles de filtro fueron tratados con soluciones acuosas de azúcar que contenían la sal de sodio del bencimidazol sustituido abajo indicado, para proporcionar un depósito del ingrediente activo de 1077 mg/m².

Moscas adultas (*Musca domestica*) fueron transportadas a cajas que contenían este papel de filtro en el suelo y fueron dejadas durante 24 horas, y se observó la mortalidad. En cada caso se obtuvo una mortalidad del 100%. Los papeles fueron almacenados al aire libre y se ensayaron de nuevo a intervalos los papeles para determinar el número de días de almacenamiento requeridos para que la mortalidad bajase al 50%. Este tiempo de persistencia en días está dado en la tabla siguiente.

Compuesto	Tiempo de persistencia en días
4,7-dicloro-2-trifluorometilbencimidazol	43
6-cloro-4-nitro-2-trifluorometilbencimidazol	56
4-cloro-2-trifluorometilbencimidazol	26
4-nitro-2-trifluorometilbencimidazol	20
6-bromo-2-trifluorometilbencimidazol	20
1-carbofenoxi-6-cloro-4-nitro-2-trifluorometilbencimidazol	más de 57
6-bromo-4-nitro-2-trifluorometilbencimidazol	más de 57

Ejemplos 54 a 55

Almohadillas absorbentes de lana de algodón (aproximadamente de 9 cm de diámetro por 1 cm de espesor) fueron colocadas en cápsulas petri (de 9 cm de diámetro)

323401

07



y fueron empapadas con 10 ml de una solución que contenía 0.1% de la sal de sodio del bencimidazol sustituido abajo indicado y 5% de glucosa. Se prepararon otras almohadillas utilizando glucosa y agua solamente. Las almohadillas fueron colocadas en cajas (de 300 x 300 x 300 mm) que contenían una población mezclada de aproximadamente 100 moscas. Las cajas contenían una almohadilla tratada y una almohadilla no tratada o dos almohadillas no tratadas. Cuando las cajas fueron examinadas después de 16 horas todas las moscas en las que contenían una almohadilla tratada resultaron haber sido muertas, comparado con ninguna muerte en las cajas testigo. Entonces las almohadillas fueron retiradas y después de humedecer con agua destilada para reemplazar las pérdidas por evaporación fueron colocadas en una segunda serie de cajas. También después de 16 horas todas las moscas en las que contenían las almohadillas tratadas resultaron haber sido muertas. Se continuó el experimento durante un mes durante cuyo tiempo las almohadillas tratadas dieron siempre una muerte completa durante el período de exposición.

En un experimento separado, una almohadilla tratada sola fue colocada en una caja que contenía una población mezclada de moscas, estando provista la caja con un orificio de inspección y manipulación. Las moscas fueron mantenidas bajo observación y tan pronto como se veía que una había probado la almohadilla con su probóscide durante 30 segundos era llevada a una caja de almacenamiento separada. Se encontró que todas las moscas resultaron muertas cuando fueron observadas 4 horas después de traslado.

323401

17



54) 4,7-dicloro-2-trifluorometilbencimidazol; 55) 4-nitro-6-cloro-2-trifluorometilbencimidazol.

Ejemplo 56

5 Se preparó una suspensión que contenía una parte de 6-bromo-4-nitro-2-trifluorometilbencimidazol en 1000 partes de agua, diluyendo una solución al 20% en acetona con una solución de condensado de octil cresol-po lióxido de etileno al 0,05% en agua. Esta fue diluida án más para proporcionar una suspensión que contenía 600, 300 y 100 ppm de compuesto activo y éstas fueron pulveri-z zadas a una dosis equivalente a 467,5 litros/Ha de alubias de campo jóvenes (Vicia faba) infectadas con áfidos de al garroba ápteros adultos (Megoura viciae). Después del tra tamiento las plantas fueron encerradas en cajas de vidrio con tapones de gasa para la ventilación. Todos los trata-
15 mientos produjeron una muerte completa de los áfidos en 24 horas comparados con ninguna muerte en las plantas tes-
tigo.

Ejemplos 57 a 81

20 0,1 g de cada uno de los bencimidazoles sustituidos abajo indicados fueron disueltos en 20 ml de etilenglicol monometiléter. Esta solución fue agitada a la temperatura ambiente con 400 ml de agua. 10 g de franela de lana bien humedecida previamente fueron introducidos en
25 este líquido y, con buena agitación, el líquido fue calen tado a 90°C durante 15 minutos. Entonces se añadió ácido fórmico al 80% en una cantidad que comprende 2% de la fra nela, y la franela fue agitada en el líquido durante otros 30 minutos a la misma temperatura. El baño fue enfriado
30 entonces y la franela de lana tratada fue bien aclarada

323401

17 MA



bajo agua corriente, centrifugada y secada.

La franela secada fue ensayada entonces en cuando a la resistencia contra gusanos de *Tineella Bissellia* (polillas) y larvas de *Attagenus piceus* y *Anthrenus vorax* por los métodos establecidos en los folletos núms. 95.901 y 95.902 de la Swiss Association for Standardisation. Esto se efectuó exponiendo 4 piezas cortadas del material del mismo tamaño al ataque por los gusanos o larvas durante 14 días bajo condiciones de temperatura y humedad constantes. (28°C/65% de humedad). 15 gusanos o larvas fueron colocados sobre cada pieza de material. Los hechos determinados por el ensayo fueron los siguientes:

- a) El número de supervivientes de 30 gusanos o larvas,
- b) la pérdida relativa media en peso de las piezas de material calculada con relación a una muestra no tratada del mismo tamaño bajo las mismas condiciones.

Con cada compuesto, hubo una muerte completa de los gusanos o larvas, y la pérdida en peso de la fibra estaba dentro del margen de 0 a 5%. Con las muestras testigo, los 30 gusanos o larvas estaban vivos, y la pérdida en peso de las fibras estaba dentro del margen de 50 a 100%.

57) 2,5-bis-trifluorometilbencimidazol; 58) 5-fluoro-4,6,7-tricloro-2-trifluorometilbencimidazol; 59) 4-nitro-6-cloro-2-trifluorometilbencimidazol; 60) 4,5,6,7-tetrabromo-2-trifluorometilbencimidazol; 61) 4,7-dicloro-2-trifluorometilbencimidazol; 62) 5-bromo-4,6,7-tricloro-2-trifluorometilbencimidazol; 63) 4,5,6-tricloro-2-trifluorometilbencimidazol; 64) 4,5,7-tribromo-2-trifluorometilbencimidazol; 65) 4,5,7-tricloro-2-trifluorometilbencimidazol; 66) 4,5-dicloro-6-bromo-2-trifluorometilbencimidazol; 67)

323401

17 MAY



4,5,6,7-tetracloro-2-trifluorometilbencimidazol; 68) 4,6-
dibromo-5,7-dicloro-2-trifluorometilbencimidazol; 69)
4,7-dibromo-2-trifluorometilbencimidazol; 70) 4,5-dibro-
mo-6,7-dicloro-2-trifluorometilbencimidazol; 71) 5,6-dibro-
5 mo-4,7-dicloro-2-trifluorometilbencimidazol; 72) 4,6,7-
tribromo-5-cloro-2-trifluorometilbencimidazol; 73) 4,6,7-
tribromo-5-fluoro-2-trifluorometilbencimidazol; 74) 4,5,
6-tribromo-7-cloro-2-trifluorometilbencimidazol; 75) 4,5,
6-tricloro-7-(1'-piperidino)-2-trifluorometilbencimidazol;
10 76) 4,7-dibromo-5,6-dicloro-2-trifluorometilbencimidazol;
77) 4,5,6-tricloro-7-bromo-2-trifluorometilbencimidazol;
78) 4,7-dibromo-5-cloro-2-trifluorometilbencimidazol; 79)
2,5-bis-trifluorometil-6-cloro-bencimidazol; 80) 1-metil-
4,5,6,7-tetracloro-2-triclorometilbencimidazol; 81) 4-(4'-
15 morfolino)-5,6,7-tricloro-2-trifluorometilbencimidazol.

Ejemplos 82 a 97

2 partes de cada uno de los bencimidazoles sus-
tituidos abajo indicados fueron incorporadas en 98 partes
de un detergente de trabajo ligero comercial usual para
20 productos textiles que comprende, por ejemplo, de 20 a 30
% de dodecilbenceno sulfonato de sodio o de laurilalcóhol
sulfato de sodio, de 5 a 10% de tripolifosfato de sodio
o de etilenodiamina tetraacetato de sodio y 60 a 75% par-
tes de sulfato de sodio. Se preparó un líquido de lavado
25 que contenía 2,5% del detergente de trabajo ligero mezcla
do con el bencimidazol sustituido y una franela de lana
fue lavada en él a 35-40°C (proporción de líquido a lana
20:1). La muestra de lana lavada fue aclarada entonces con
agua fría, centrifugada y secada.

30 La muestra secada fue ensayada entonces en lo
referente a la resistencia contra gusanos de Tineolla

323401

17



biseliella (polilla), y larvas de Attagenus piceus y Anthrenus vorax por los métodos indicados en los folletos números 95901 y 95902 de la Swiss Association for Standardisation. Esto se efectuó exponiendo 4 piezas cortadas del material del mismo tamaño al ataque por los gusanos o larvas durante 14 días bajo condiciones de temperatura y humedad constantes (28°C/65% de humedad). 15 gusanos o larvas fueron colocados sobre cada pieza de material.

10 Los hechos determinados por el ensayo fueron los siguientes:

- a) El número de supervivientes de 30 gusanos o larvas.
- b) La pérdida de peso relativa media de las piezas de material calculada con relación a una muestra no tratada del mismo tamaño bajo las mismas condiciones.

15

Con cada compuesto hubo una muerte completa de los gusanos o larvas y la pérdida de peso de la fibra fue de 0 a 5%. Con las muestras testigo los 30 gusanos o larvas quedaron vivos y la pérdida en peso de la fibra estaba dentro del margen de 50 a 100%.

20

Se obtuvieron también resultados similares cuando la lana fue limpiada en seco con disolventes de limpieza en seco que contenían cantidades correspondientes del bencimidazol sustituido abajo indicado.

- 25 82) 4,5,6,7-tetrabromo-2-trifluorometilbencimidazol; 83) 4,5,6-tricloro-7-bromo-2-trifluorometilbencimidazol; 84) 4,7-dicloro-2-trifluorometilbencimidazol; 85) 4,5,6-tricloro-7-(1'-piperidino)-2-trifluorometilbencimidazol; 86) 4,5,6-tricloro-2-trifluorometilbencimidazol; 87) 4,5,7-tribromo-2-trifluorometilbencimidazol; 88) 4,5,7-tricloro

30

323401



-2-trifluorometilbencimidazol; 89) 4,5-dibromo-6,7-dicloro-2-trifluorometilbencimidazol; 90) 4,7-dibromo-2-trifluorometilbencimidazol; 91) 2,5-bis-trifluorometilbencimidazol; 92) 4-nitro-6-cloro-2-trifluorometilbencimidazol; 93) 4,5,6,7-tetracloro-2-trifluorometilbencimidazol; 94) 4,7-dibromo-5-cloro-2-trifluorometilbencimidazol; 95) 2,5-bis-trifluorometil-6-clorobencimidazol; 96) 1-metil-4,5,6,7-tetracloro-2-trifluorometilbencimidazol; 97) 4-(4-morfolino)-5,6,7-tricloro-2-trifluorometilbencimidazol.

10 Ejemplos 98 a 102

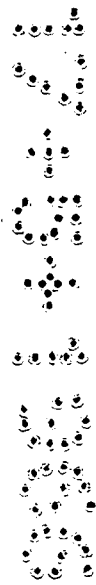
Una solución en acetona del compuesto fue pulverizada sobre discos de 7 cm de diámetro de hoja de col a una concentración y volumen tales que se produzcan depósitos de 65, 13 y 6,5 microgramos/cm². Después que se evaporó el disolvente, los discos fueron colocados en cápsulas Petri de 9 cm de diámetro y fueron infestadas con 10 larvas de segundo instar de la mariposa blanca de la col (*Pieris brassicae*). Las mortalidades obtenidas después de 48 horas de exposición están resumidas en la siguiente tabla.

323401

17



Compuesto	% de mortalidad A		6,5
	13	microgramos por cm ²	
4-bromo-2-trifluorometilbencimidazol	100	90	60
4,5,6,7-tetracloro-2-trifluorometilbencimidazol	100	40	0
4,5,6,7-tetrabromo-2-trifluorometilbencimidazol	100	100	100
4,6-dibromo-5,7-dicloro-2-trifluorometilbencimidazol	100	100	100
4,6-di-yodo-2-trifluorometilbencimidazol	100	40	0



323401

17



Ejemplos 103 a 105

Concentrados en acetona de los compuestos fueron diluidos en agua para dar soluciones que contienen 1.000, 300 y 100 partes por millón (ppm) de ingrediente activo. Discos de 2 cm de diámetro de hoja de alubia de Francia (*Phaseolus vulgaris*) fueron pulverizadas con la solución y fueron colocadas seguidamente en papeles de filtro húmedos, e infestadas inmediatamente con 20 ácaros de araña roja adultos (*Tetranychus telarius*). Los discos fueron examinados después de 48 horas, y se registró la mortalidad. Los resultados están resumidos en la tabla siguiente:

Compuesto	% de mortalidad		
	1.000 ppm	300 ppm	100 ppm
4,6-di-yodo-2-trifluorometilbencimidazol	100	100	100
5-bromo-4-nitro-2-trifluorometilbencimidazol	100	100	100
4,6-dibromo-5,7-dicloro-2-trifluorometilbencimidazol	100	100	100

Ejemplos 106 a 108

Concentrados en acetona de los compuestos fueron añadidos a harina de trigo para producir concentraciones de 300 y 100 ppm en peso de compuesto por peso de harina. La harina tratada fue colocada en tubos de muestra de vidrio pequeños (75 x 25 mm) y se añadieron a cada uno 10 escarabajos de harina adultos (*Tribolium confusum*). Después de 10 días de incubación a 25°C y 60% de humedad

323401

17 MAR



relativa se evaluó la mortalidad de los escarabajos. Los resultados están dados en la tabla siguiente:

Compuesto	% de mortalidad	
	300 ppm	100 ppm
4,6-di-yodo-2-trifluorometilbencimidazol	100	40
4,5,6,7-tetrabromo-2-trifluorometilbencimidazol	100	100
4,7-dibromo-5,7-dicloro-2-trifluorometilbencimidazol	100	100

Ejemplos 109 a 110

Se aplicaron 2-trifluorometil-4,7-dicloro-5,6-dibromobencimidazol (109) y 2-trifluorometil-5-cloro-4,6,7-tribromobencimidazol (nº 110) a la lana siguiendo el procedimiento descrito en los ejemplos 57 a 81 a 60°C. Después las muestras fueron tratadas dos veces durante 30 minutos a 40°C en un baño de agua que contenía 5 g de polvo de jabón puro en 1 litro de agua. La relación de lana a agua en este proceso de lavado era de 1:50. Después de aclarar las muestras de lana dos veces en agua fría, las franelas de lana fueron ensayadas biológicamente siguiendo el procedimiento dado en los ejemplos 57 a 81. La concentración en ingrediente activo calculada sobre el peso de lana fue de 0,1%. Para comparación se aplicó el mismo procedimiento a un testigo que comprendía franella de lana no tratada. Los resultados están dados en la tabla siguiente. En esta tabla: a = número de supervivientes de 30 gusanos o larvas y b = pérdida relativa media en peso en mg de la lana:

323401

17 MAY



T A B L A

Compuesto	gusanos de polilla		larvas de Attagenus		Larvas de Anthrenus	
	a	b	a	b	a	b
No. 109	0	1,3	0	3,7	0	1,5
No. 110	0	2,4	0	3,9	0	1,2
Testigo	30	142,7	30	88,8	30	125,4

10 En el procedimiento del invento, cuando éste concierne a la conservación de madera y tejidos, puede ser deseable incluir un fungicida, tal como pentaclorofenol, pentaclorofenato de laurilo, salicilanilida o nafte-
 15 nato de cobre en el tratamiento. La estabilidad química de los compuestos de acuerdo con el invento los hace particularmente apropiados para dicha utilización combinada. Pueden ser utilizados también en asociación con otros insecticidas. Los compuestos del invento son fuertemente
 20 absorbidos sobre las fibras de lana, lo que asegura su retención durante los procesos de lavado pero reduce su actividad frente a los insectos que no se alimentan sobre la fibra. Un insecticida adicional menos fuertemente retenido, tal como DDT, puede ser deseable, por ello, si es
 25 necesaria la represión simultánea por contacto de un insecto que no se alimenta de queratina, tal como el piojo si es necesario.

 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, el 23 de Febrero de 1.965, bajo el número 7680/65; 4 de Marzo de 1.965, número 9208/65;
 30 13 de Julio de 1.965, número 29586/65 y 31 de Julio de

323401

17 MAY

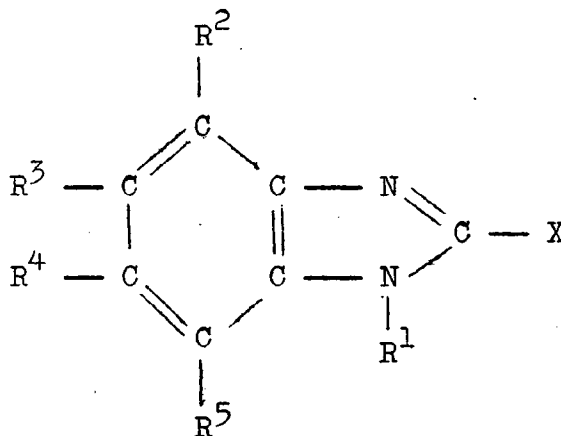


1.965, número 32884/65, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

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:

1.- Un procedimiento que comprende la utilización como insecticida de un bencimidazol sustituido de fórmula:



en la que R^1 es hidrógeno, un grupo alcoholo inferior o $-COOR^6$, en que R^6 es un radical alcoholo (por ejemplo de 1 a 6 átomos de carbono, tal como metilo, etilo o propilo), alcoholo sustituido (por ejemplo clorometilo o bromoetilo), arilo (por ejemplo fenilo o naftilo) o arilo sustituido (por ejemplo tolilo o xililo), y R^2 , R^3 , R^4 y R^5 son igua

323401

17 MAY



les o diferentes y están seleccionados entre el grupo que comprende radicales hidrógeno, alcoholo (por ejemplo de 1 a 6 átomos de carbono tal como metilo, etilo o propilo), hidroxilo, alcoxi (por ejemplo metoxi, etoxi o butoxi), nitro, halógeno (por ejemplo cloro, bromo o flúoro), pseudo-halógeno (por ejemplo ciano, tiociano, isotiociano o azido), alcoholo sustituido (por ejemplo trifluorometilo, clorometilo, bromometilo, triclorometilo, hidroximetilo, 2-cloroetilo, 2-hidroxietilo o 2-metoxietilo), carboxi, carboxi éster, carboxiamida, carboxiamida N-sustituida o di-sustituida, amino o amino mono- o di-sustituido (por ejemplo metilamino, dimetilamino, acetilamino, trifluoroacetilamino, benceno-sulfonamido, paratolueno-sulfonamido, metano-sulfonamido), tiol, alcoholtiol y derivados oxigenados de éstos (por ejemplo $-SOR^7$ o $-SO_2R^7$ en que R^7 es alcoholo), ácidos sulfónicos y ésteres y amidas de éstos y amidas sustituidas (por ejemplo fenilsulfamilo, etilsulfamilo, cloroetilsulfamilo) y un anillo heterocíclico unido al sistema de bencimidazol a través de un átomo de nitrógeno, y en que X es trifluorometilo o pentafluoroetilo, o una sal o derivado funcional de dicho bencimidazol, cuando éste existe.

2.- Un procedimiento reivindicado en la reivindicación 1 aplicado al tratamiento de plantas, del suelo, de zonas de tierra o acuáticas, con el fin de la represión de los insectos.

3.- Un procedimiento que comprende el tratamiento de materiales inanimados susceptibles al ataque por los insectos aplicando a ellos o incorporando en ellos un bencimidazol sustituido de fórmula:

323401

17 MAY 1966



res y amidas de éstos y amidas sustituidas (por ejemplo fenilsulfamilo, etilsulfamilo, cloroetilsulfamilo) y un anillo heterocíclico unido al sistema de bencimidazol a través de un átomo de nitrógeno, y en que X es trifluorometilo o pentafluoroetilo, o una sal o derivado funcional de dicho bencimidazol, cuando éste existe.

4.- Un procedimiento reivindicado en la reivindicación 3 aplicado a comunicar resistencia a las polillas a productos textiles, hilos o fibras.

5.- Un procedimiento reivindicado en las reivindicaciones 3 ó 4 en que los materiales inanimados son sumergidos en un baño que contiene el bencimidazol sustituido.

6.- Un procedimiento reivindicado en las reivindicaciones 3 ó 4 en que los materiales inanimados son pulverizados, recubiertos o impregnados con una solución o suspensión que contiene el bencimidazol sustituido.

7.- Un procedimiento reivindicado en las reivindicaciones 3 ó 4 en que el bencimidazol sustituido es incorporado en una composición de pintura, barniz o colorante, o en un material de construcción tal como mortero.

8.- Un procedimiento reivindicado en las reivindicaciones 3 ó 4 en que el bencimidazol sustituido es incorporado en una fibra sintética o plástico durante su fabricación.

9.- Un procedimiento que comprende la utilización, como insecticida, de un bencimidazol.

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

323401



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

Madrid, 17 MAY. 1900

P. A.

Alberto de Ezaburu
Por Poder.



G.D.S.

25-II-66