



**404617**

No. 404.617

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

Domicilio: WILMINGTON, Delaware, Estados Unidos.

Enunciado: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION  
DE BENCIMIDAZOLCARBAMATOS.

-----

TR

Int. Cl.<sup>2</sup>: C07D11A01N



404617

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

1

Se ha encontrado que varios bencimidazolcarbama-  
tos tienen excelente actividad fungicida. Ejemplos de ta-  
les compuestos pueden ser encontrados en las Patentes Nor-  
teamericanas 2.933.502, 2.933.504 y 3.631.176.

5

Esta invención se refiere a un nuevo grupo de -  
1,1'-(hidrocarbilenbiscarbamil opcionalmente sustituido)  
-bis-2-bencimidazolcarbamatos de dialquilo y a métodos de  
utilización de estos compuestos para prevenir o reducir -  
daños causados en plantas o materiales orgánicos inanima-  
dos por hongos y ácaros. Los micelios de hongos mueren o  
se evita su desarrollo progresivo en presencia de uno o -  
más de estos compuestos, lo que quiere decir que los com-  
puestos son fungicidas o fungiestáticos.

10

15

RESUMEN DE LA INVENCION

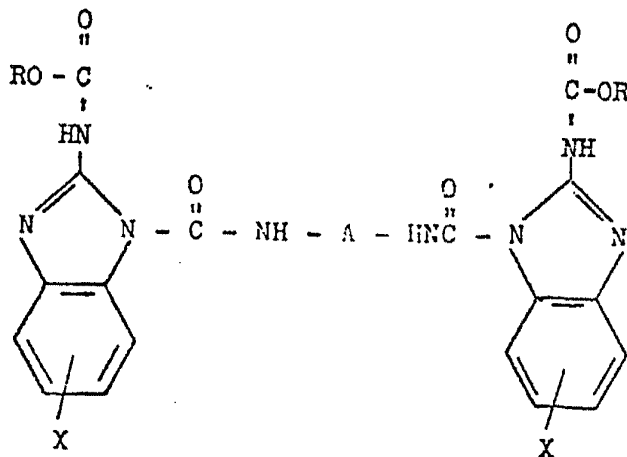
Se ha encontrado que puede obtenerse una excelen-  
te actividad fungicida y ovicida frente a los ácaros me-  
diante la aplicación de los compuestos representados por  
la siguiente fórmula, al foco de infección y/o de infes-  
tación:

20

Fórmula I.

25

30





404617

1

en la que

los R pueden ser iguales o diferentes y representan metilo, etilo, isopropilo o sec-butilo;

X es hidrógeno, halógeno, metilo o metoxi;

5

A es un grupo difuncional de 1 a 18 átomos de carbono seleccionado entre:

alquileno; alquileno sustituido por oxa, N-metilaza o tia; alquenileno; cicloalquileno; bis(ciclohexileno)metileno; -ciclohexileno alquilado; ciclohexano alquilenado; ciclohexileno alquilado con sustitución oxa o metilaza; azaciclohexano N-alquilenado; bicicloalquileno; fenileno; fenileno metilado; y bis(fenileno)metileno.

10

Debido a la facilidad de elaboración, se prefieren aquellos compuestos en los que A es hidrocarbilenos.

15

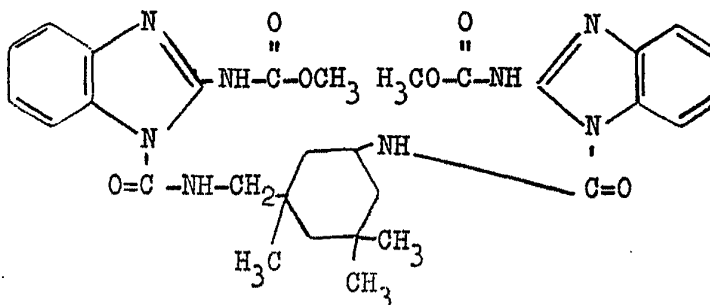
Debido a su actividad biológica, se prefieren aquellos compuestos de Fórmula I en los que R es metilo y X es hidrógeno.

Son especialmente preferidos los compuestos siguientes:

20

1-{5-[2-(metoxicarbonilamino)-1-benzimidazolcarboxilamino]-1,3,3-trimetilciclohexilmetilcarbamil}-2-benzimidazolcarbomato de metilo,

25



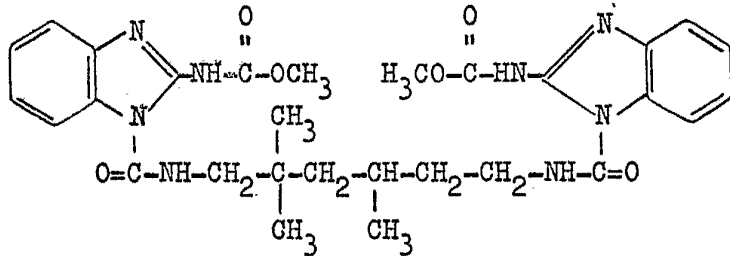
30



# 404617

1 1,1'-(2,2,4-trimetilhexametilendicarbamil)bis(2-bencimidazolcarbamato) dimetflico.

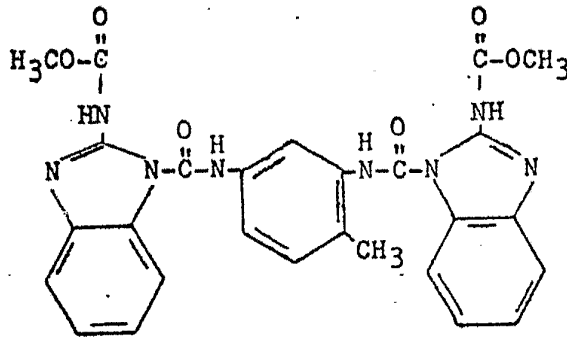
5



10

1,1'-(4-metil-m-fenilendicarbamil)bis(bencimidazolcarbamato) dimetflico

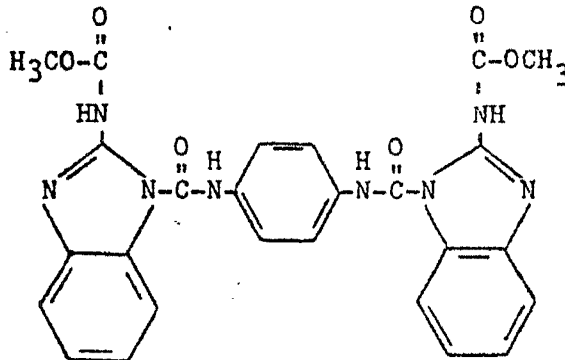
15



20

1,1'-(p-fenilendicarbamil)bis(bencimidazolcarbamato) dimetflico

25

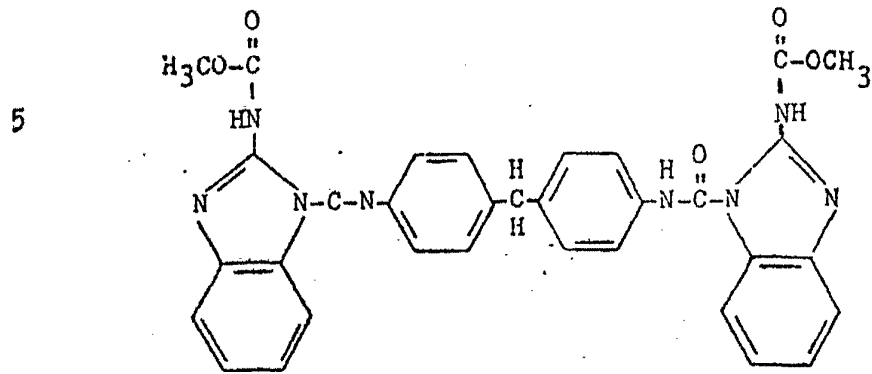


30

404617



1 y 1,1' [metilendi-(p-fenilcarbamil) bis(2-bencimidazolcarbamato)]dimetílico

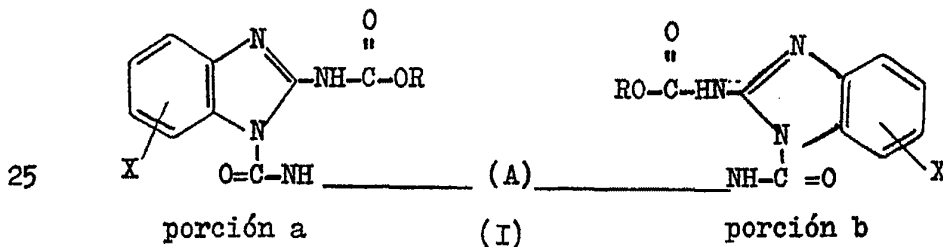
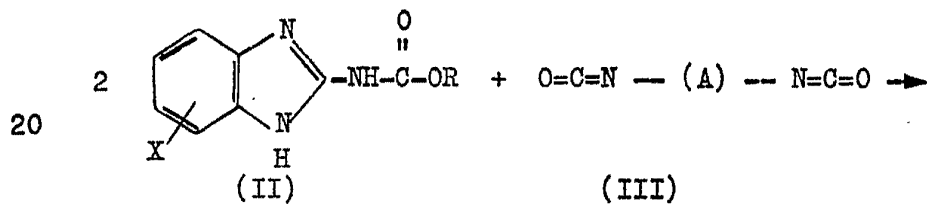


10

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

Se ha encontrado que si dos moléculas de un 2-bencimidazolcarbamato de alquilo (II) se condensan junto con un diisocianato, (III), los compuestos de esta invención (I) resultantes son activos fungicidas y ovicidas frente a -

15 los ácaros; esta reacción puede ser ilustrada de la manera siguiente:



siendo X, R y A los definidos anteriormente.

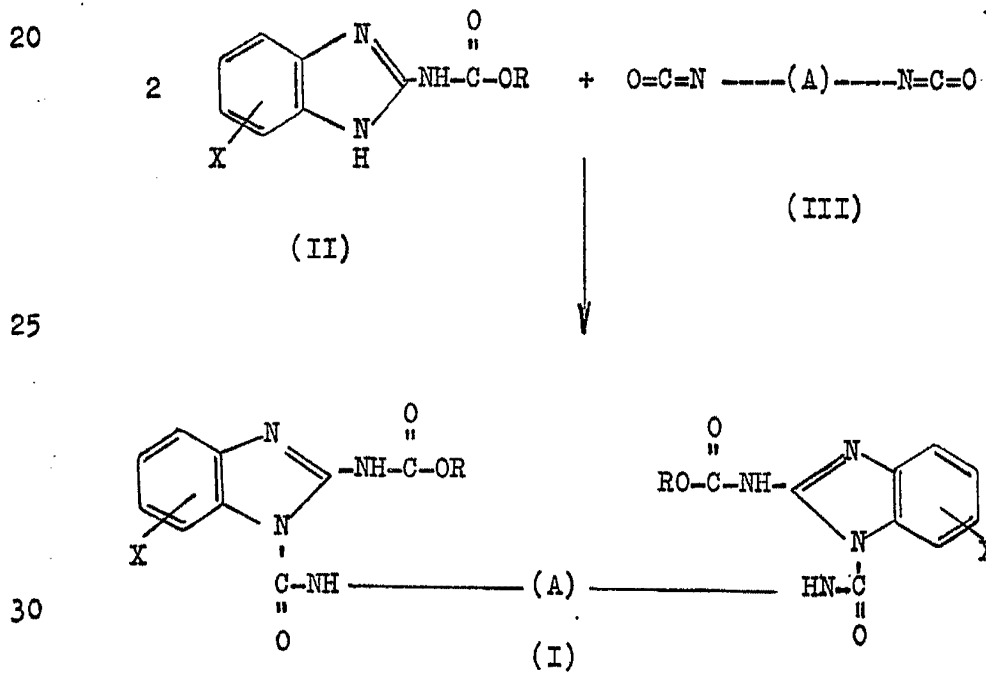
30 Cuando las dos moléculas del 2-bencimidazolcarbamato de alquilo (II) son iguales, las porciones a y b del



1 producto (I) son iguales. Sin embargo, las dos moléculas  
 no tienen por qué ser iguales y por lo tanto las porcio-  
 nes a y b del producto (I) pueden ser diferentes. También  
 se ha encontrado que una gran cantidad de diisocianatos -  
 5 (III) son útiles en la preparación del producto (I), y -  
 consecuentemente son posibles un gran número de grupos de  
 unión "A".

MÉTODOS DE PREPARACION

10 Los compuestos de esta invención, en los que los  
 dos grupos R son iguales, pueden ser preparados mediante  
 reacción de dos equivalentes de un 2-bencimidazolcarbama-  
 to de alquilo (II), con un equivalente de un diisocianato  
 de hidrocarbilenos opcionalmente sustituido (III), como se  
 15 ilustra a continuación.



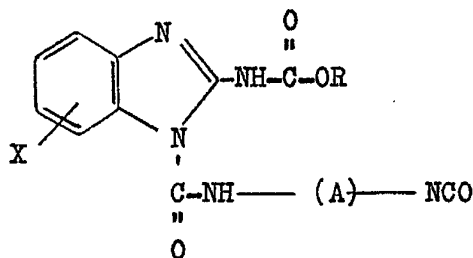
404617

15 ENE.



1 Los compuestos (I) en los que los dos grupos de R  
son diferentes pueden ser preparados por reacción de un -  
mol de un 2-bencimidazolcarbamato de alquilo (II) con un  
mol de un diisocianato de hidrocarbilenos (III) opcional-  
5 mente sustituido, seguido de reacción del producto inter-  
medio (IV) con un 2-bencimidazolcarbamato de alquilo (II)  
que se diferencia del componente II primeramente utiliza-  
do, en que los grupos R o X sustituyentes son diferentes.  
Los compuestos I en los que los grupos R y X sustituyentes  
10 son iguales son preferidos ya que su preparación es mucho  
más fácil. Las definiciones de R, X y A son las mismas -  
que las anteriormente indicadas.

15



20

(IV)

Los 2-bencimidazolcarbamatos de alquilo de parti-  
da (II) pueden ser preparados según procedimientos conoci-  
dos en este campo, por ejemplo por una reacción en tres -  
25 pasos tal como se describe en la Patente Norteamericana,  
3.010.968.

Los diisocianatos de hidrocarbilenos pueden ser -  
preparados haciendo reaccionar la diamina correspondiente  
con fosgeno [Siefken, Ann., 562, 76 (1948)].

30

404617



1 Los ejemplos siguientes sirven para ilustrar el -  
método general de preparación de los compuestos de esta -  
invención. A menos que se indique lo contrario, todas las  
partes están expresadas en peso.

5

EJEMPLO 1

Preparación de 1,1'-(hexametilendicarbamil)-bis(2-bencimi-  
dazolcarbamato)dimetílico.

10 A una mezcla agitada de 2-bencimidazolcarbamato de  
metilo (19,1 partes) y trietilendiamina (0,1 partes) en ace  
tona (300 partes) se le añadió lentamente diisocianato de  
hexametileno (8,4 partes). La reacción fué ligeramente -  
exotérmica y la mezcla se volvió muy espesa. La mezcla de  
reacción se agitó a temperatura ambiente toda la noche, y  
15 el sólido se separó por filtración. El producto, 1,1'-(he-  
xametilendicarbamil)bis(2-bencimidazolcarbamato)dimetílico,  
27,1 partes, fué lavado con acetona y secado en estufa de  
vacío a temperatura ambiente. El producto dió un punto de  
fusión de 322-324°C. (desc.).

20 Análisis Calc. para  $C_{26}H_{30}N_8O_6$ : C, 56.85; H, 5.50; N, 20.20%  
Análisis Encontr.: C, 56,69; H, 5.54; N, 19,92%

Ejemplo 2

25 Preparación de 1- { 5-[2-(metoxicarbonilamino)-1-bencimidazolil  
carbonilamino]-1,3,3-trimetilciclohexilmetilcarbamil } -2-ben-  
cimidazol-carbamato de metilo.

A una mezcla agitada de 2-bencimidazolcarbamato de  
metilo (19.1 partes) y de trietilendiamina (0.1 partes) en  
cloroformo (300 partes) se le añadió lentamente 5-isociana\_  
30 to-1-(isocianatometil)-1,3,3-trimetilciclohexano (11.1 par-

404617



1 tes). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente  
toda la noche, se filtró y el disolvente se eliminó del  
filtrado bajo presión reducida. El residuo del filtrado -  
5 fué triturado con hexano y el producto 1-{5-[2-(metoxi-  
carbonilamino)-1-bencimidazolilcarbonilamino -1,3,3-trime-  
tilciclohexilmetilcarbamil}-2-bencimidazolcarbamato de me-  
tilo (28.5 partes) se separó por filtración. El producto  
dió un punto de fusión de 82-83°C.

10

Ejemplo 3

Preparación de 1,1'-(2,2,4-trimetilhexametilendicarbamil)  
bis(2-bencimidazolcarbamato) dimetílico

15

20

A una mezcla agitada de 2-bencimidazolcarbamato de  
metilo (19.1 partes) y de trietilendiamina (0.1 partes) en  
cloroformo (300 partes) se le agregó lentamente diisociana-  
to de 2,2,4-trimetilhexametileno. La mezcla de reacción se  
agitó a temperatura ambiente toda la noche, se filtró y el  
disolvente se eliminó del filtrado bajo presión reducida.  
El sólido residual del filtrado fué triturado en hexano y  
el producto, 1,1'-(2,2,4-trimetilhexametilendicarbamil)bis  
(2-bencimidazolcarbamato) dimetílico (27 partes) se separó  
por filtración. El producto dió un punto de fusión de 78-  
80°C.

25

Ejemplo 4

Preparación de 1-{6-[2-(isopropoxycarbonilamino)-1-benci-  
midazolilcarbonilamino]hexametilencarbamil}-2-bencimida-  
zolcarbamato de metilo

30

A una solución agitada de diisocianato de hexame-  
tileno (16.8 partes) y de trietilendiamina (0.1 parte) en  
acetona (600 partes) se le añadió lentamente 2-bencimida-



1 zolcarbamato de isopropilo (21.9 partes). La mezcla de -  
 reacción se agitó a temperatura ambiente durante una hora,  
 y después se agregó lentamente 2-bencimidazolcarbamato de  
 metilo (19.1 partes) a la mezcla de reacción. La mezcla -  
 5 de reacción se agitó a temperatura ambiente toda la no-  
 che, se filtró y el disolvente se eliminó del filtrado -  
 bajo presión reducida. El residuo del filtrado se tritu-  
 ró con hexano y el producto 1-{6-[2-(isopropoxicarbonil-  
 amino)-1-bencimidazolilcarbonilamino]hexametilencarbamil}  
 10 -2-bencimidazol-carbamato de metilo se separó por filtra-  
 ción.

Ejemplo 5

15 Preparación de 1,1'-(4-metil-m-fenilendicarbamil)-bis(2-  
bencimidazolcarbamato) dimetílico.

A una mezcla agitada de 2-bencimidazolcarbamato de  
 metilo (19.1 partes) y trietilamina (0.1 partes) en metil-  
 etilcetona (300 partes) se le añadió lentamente diisocia-  
 nato de 4-metil-m-fenileno (8.7 partes) en metiletilcetona  
 20 (20 partes). La mezcla de reacción se agitó a temperatura  
 ambiente durante una hora, y se filtró para aislar la fa-  
 se sólida. El sólido fué secado al aire toda la noche. El  
 producto 1,1'-(4-metil-m-fenilendicarbamil)-bis-(2-benci-  
 midazolcarbamato) dimetílico (27.3 partes) dió un punto  
 25 de fusión de 203-205°C.

Ejemplo 6

Preparación de 1,1'-(p-fenilendicarbamil)bis(2-bencimidazol-  
carbamato) dimetílico

30 A una mezcla agitada de 2-bencimidazolcarbamato de



404617

1 metilo (19.1 partes) y trietilamina (0.1 parte) en metile-  
tilcetona (300 partes) se le agregó lentamente diisociana-  
to de p-fenileno (8 partes) en metiletacetona (20 partes).  
La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente toda  
5 la noche. El sólido fué recuperado de la mezcla de reacción  
por filtración y se secó al aire. El producto, 1,1'-(p-fe-  
nilendicarbamil)bis(2-bencimidazolcarbamato) dimetílico -  
(26 partes) dió un punto de fusión de 350°C.

10

Ejemplo 7

Preparación de 1,1'-[metilendi(p-fenilcarbamil)] bis-(2-ben-  
imidazolcarbamato) dimetílico.

15

A una mezcla agitada de 2-bencimidazolcarbamato de  
metilo (19.1 partes) y de trietilamina (0,1 partes) en clo-  
roformo (300 partes) se le añadió lentamente di(p-feniliso-  
cianato) de metileno (12.5 partes). La mezcla de reacción  
se agitó a temperatura ambiente toda la noche. El sólido -  
se recuperó de la mezcla de reacción por filtración y se -  
secó al aire. El producto 1,1'-[metilendi(p-fenilcarbamil)]  
20 bis(2-bencimidazolcarbamato) dimetílico (30 partes) dió -  
un punto de fusión de 330-334°C.

Ejemplo 8

25

Los compuestos siguientes pueden ser preparados -  
siguiendo el proceso indicado en el Ejemplo 3, en el cual  
se sustituyen 2-bencimidazolcarbamato de metilo y diiso-  
cianato de 2,2,4-trimetilhexametileno por el adecuado 2-  
bencimidazolcarbamato de alquilo y diisocianato de hidro-  
carbilenos opcionalmente sustituido, respectivamente.

30



404617

[1,1'-Opcionalmente Sustituido Hidrocarbilenbiscarbamil)  
bis(2-bencimidazolcarbamato) dialquílico

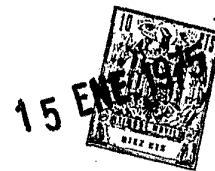
1

Muestra

- 1 1,1'-(dodecametilendicarbamil)bis(2-bencimidazolcarbamato)dimetílico.
- 2 1,1'-(etilendicarbamil)bis(2-bencimidazolcarbamato)dimetílico
- 5 3 1,1'-(1,1-dimetilendicarbamil)bis(2-bencimidazolcarbamato) dimetílico
- 4 1,1'-(2,2-dimetiltrimetilendicarbamil)bis(2-bencimidazolcarbamato)dimetílico
- 5 1,1'-(1,4-ciclohexilendicarbamil)bis(2-bencimidazolcarbamato)dimetílico
- 10 6 1,1'-(1,4-ciclohexilendimetilendicarbamil)bis(2-bencimidazolcarbamato)dimetílico
- 7 1,1'-(1-3-ciclohexilendicarbamil)bis(2-bencimidazolcarbamato) diisopropílico
- 8 1,1'-[metilenbis(4-ciclohexilcarbamil)] bis(2-bencimidazolcarbamato) dimetílico
- 15 9 1,1'-[bis(1,4-ciclohexilen)dicarbamil] bis(2-bencimidazolcarbamato) dimetílico
- 10 10 1,1'-(decahidro-1,5-naftilendicarbamil)bis(2-bencimidazolcarbamato) dimetílico
- 11 1,1'-(2-buten-1,4-ilendicarbamil)bis(2-bencimidazolcarbamato) dimetílico
- 20 12 1,1'-(tetrametilendicarbamil)bis (2-bencimidazolcarbamato) dimetílico
- 13 1,1'-(octametilendicarbamil)bis (2-bencimidazolcarbamato) dimetílico
- 14 1,1'-(1,2-dimetiletilendicarbamil)bis(2-bencimidazolcarbamato) dimetílico
- 15 1,1'-(2-metiltetrametilendicarbamil)bis(2-bencimidazolcarbamato)dimetílico
- 25 16 1,1'-(1,3-ciclohexilendimetilendicarbamil)bis(2-bencimidazolcarbamato) dimetílico
- 17 1-4-[2-(metoxicarbonil-amino)-1-bencimidazolilcarbonilamino]-1-metilciclohexilmetiletil} 2-bencimidazolcarbamato de metilo
- 18 1,1'-(1,2-ciclobutilendicarbamil)bis(2-bencimidazolcarbamato)dimetílico

30

404617



1

Muestra

- 19 1,1'-(1,2-ciclohexilendicarbamil)bis  
(2-bencimidazolcarbamato) dimetílico
- 20 1,1'-(isopropilidenbis-1,4-ciclohexi-  
lendicarbamil)bis(2-bencimidazolcar-  
bamato) dimetílico
- 5 21 1,1'-(oxidietilendicarbamil)bis (2-  
bencimidazolcarbamato) dimetílico
- 22 1,1'-(1-metiletilendicarbamil)bis(2-  
bencimidazolcarbamato)dimetílico
- 23 1,1'-(1,4-piperazinilenbistrimetilen-  
dicarbamil)bis(2-bencimidazolcarbama-  
to) dimetílico
- 10 24 1,1'-(2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobu-  
tilendicarbamil)bis(2-bencimidazol-  
carbamato) dimetílico
- 25 1,1'-(2-metil-1,3-ciclohexilendicarba-  
mil)bis(2-bencimidazolcarbamato) dime-  
tílico.
- 15 26 1,1'-[metiliminodi(trimetilen)dicarba-  
mil] bis(2-bencimidazolcarbamato) dime-  
tílico
- 27 1,1'-[2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobu-  
tilenbis(oxitrimetilen)dicarbamil bis  
(2-bencimidazolcarbamato) dimetílico
- 28 1,1'-(2-metil-1,5-ciclohexilendicar-  
bamil)bis(2-bencimidazolcarbamato)  
dimetílico
- 20 29 1,1'-(3-metil-1-4-ciclohexilendicarba-  
mil)bis(2-bencimidazolcarbamato)di<sup>u</sup>eti-  
lico
- 30 1,1'-(octadecametilendicarbamil)bis  
(2-bencimidazolcarbamato) dimetílico
- 31 1,1'(hexametilendicarbamil)bis (4-  
cloro-2-bencimidazolcarbamato) dime-  
tílico
- 25 32 1,1'-[metilenbis(1,4-ciclohexilen)di-  
carbamil] bis(5-fluoro-2-bencimidazol-  
carbamato) dimetílico
- 33 1,1'-(1,3-ciclohexilendicarbamil)bis  
(4-bromo-2-bencimidazolcarbamato) di-  
metílico

30



[1,1'-Opcionalmente Sustituído Hidrocarbilenbiscarbamil)  
bis(2-bencimidazolcarbamato) dialquílico]

1	<u>Muestra</u>	
	34	1,1'-(dodecametilendicarbamil)bis(5-yodo-2-bencimidazolcarbamato) dimetílico
	35	1,1'-(1,4-ciclohexilendicarbamil)bis(4-metil-2-bencimidazolcarbamato) dimetílico
5	36	1,1'-(tetrametilendicarbamil)bis(6-metoxi-2-bencimidazolcarbamato) dimetílico
	37	1,1'-(hexametilendicarbamil)bis(5-metil-2-bencimidazolcarbamato) dimetílico
	38	1,1'-[bis(1,4-ciclohexilendicarbamil)]bis(4-nitro-2-bencimidazolcarbamato) dimetílico
10	39	1,1'-( <u>p</u> -fenilendimetilendicarbamil)bis(2-bencimidazolcarbamato) dimetílico
	40	1,1'-( <u>m</u> -fenilendimetilendicarbamil)bis(2-bencimidazolcarbamato) dimetílico
	41	1,1'-( <u>o</u> -fenilendimetilendicarbamil)bis(2-bencimidazolcarbamato) dimetílico
15	42	1,1'-[(4-metil- <u>m</u> -fenilendimetilendicarbamil)]bis(2-bencimidazolcarbamato) dimetílico
	43	1,1'-(vinilendicarbamil)-bis(2-bencimidazolcarbamato) dimetílico
	44	1,1'-(hexametilendicarbamil)bis(2-bencimidazolcarbamato) dietílico
20	45	1,1'-(hexametilendicarbamil)bis(2-bencimidazolcarbamato) diisopropílico
	46	1,1'-(hexametilendicarbamil)bis(2-bencimidazolcarbamato) di- <u>sec</u> -butílico
	47	1,1'-[(2-bromo- <u>p</u> -fenilen)dimetilendicarbamil]-bis(2-bencimidazolcarbamato) dimetílico
	48	1,1'-[(2-yodo- <u>p</u> -fenilen)dimetilendicarbamil]-bis(2-bencimidazolcarbamato) dimetílico
25	49	1,1'-[(2-cloro- <u>p</u> -fenilen)dimetilendicarbamil]-bis(2-bencimidazolcarbamato) dimetílico
	50	1,1'-[(2-fluoro- <u>p</u> -fenilen)dimetilendicarbamil]-bis(2-bencimidazolcarbamato) dimetílico
	51	1,1'-[(2,3,5,6-tetracloro- <u>p</u> -fenilen)dimetilendicarbamil]-bis(2-bencimidazolcarbamato) dimetílico



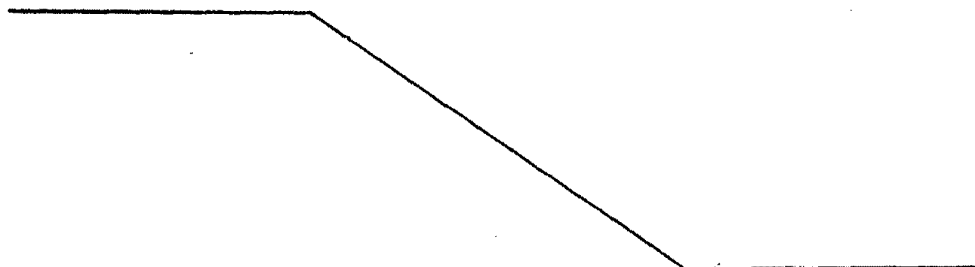
404617

1

Muestra

- 52 1,1'-[(2,3,5,6-tetrafluoro-p-fenilen) dimetilendicarbamil] -bis(2-bencimidazolcarbamato) dimetílico
- 53 1,1'-[(2-butoxi-p-fenilen) dimetilendicarbamil] -bis(2-bencimidazolcarbamato) dimetílico
- 5 54 1,1'-[(2-nitro-p-fenilen) dimetilendicarbamil] -bis(2-bencimidazolcarbamato) dimetílico
- 55 1,1'-[(2,6-dinitro-p-fenilen) dimetilendicarbamil] -bis(2-bencimidazolcarbamato) dimetílico
- 56 1,1'-[(2-ciano-p-fenilen) dimetilendicarbamil] -bis(2-bencimidazolcarbamato) dimetílico
- 10 57 1,1'-[(2-metoxi-p-fenilen) dimetilendicarbamil] -bis(2-bencimidazolcarbamato) dimetílico
- 58 1,1'-(tiodietilendicarbamil) bis(2-bencimidazolcarbamato) dimetílico
- 59 1,1'-{metilenbis [(3,5-dibromo-p-fenilen) dimetilendicarbamil]}bis (2-bencimidazolcarbamato) dimetílico
- 15 60 1,1'-{metilenbis [(3-yodo-p-fenilen) dimetilendicarbamil]}bis(2-bencimidazolcarbamato) dimetílico
- 61 1,1'-(2-ciclopenten-1,4-ilendicarbamil)bis (2-bencimidazolcarbamato) dimetílico
- 20 62 1,1'-(2-ciclododec-1,4-ilendicarbamil)bis (2-bencimidazolcarbamato) dimetílico
- 63 1,1'-(1,4-ciclododecilendicarbamil)bis (2-bencimidazolcarbamato) dimetílico
- 64 1,1'-(m-fenilendicarbamil)bis (2-bencimidazolcarbamato) dimetílico
- 65 1,1'-(2-metil-m-fenilendicarbamil)bis(2-bencimidazolcarbamato) dimetílico

25



30



404617

1                    Los compuestos de la presente invención controlan  
una gran variedad de enfermedades fúngicas del follaje, -  
frutos, tallos y raíces de plantas en crecimiento sin cau-  
sar daño a la planta huésped. Frutos, tubérculos, bulbos,  
5                    raíces, semillas y otras partes de plantas cosechadas pa-  
ra alimento, piensos para animales o para otros propósi-  
tos son protegidos contra los deterioros causados por hon-  
gos durante el procesamiento, distribución y almacenaje.-  
Las semillas, tubérculos, retoños y otros materiales repro-  
10                    ductivos de las plantas son protegidos contra el ataque de  
hongos durante su manejo y almacenaje, como también en la  
tierra después de haber sido plantados. Madera, tejidos, -  
cartón-fibra, papel y otros materiales industriales son -  
protegidos contra manchas desagradables y la putrefacción  
15                    destructiva causada por hongos. Maletas, zapatos, cortinas  
de baño, alfombras, felpudos, indumentaria y otros artícu-  
los útiles caseros, públicos o industriales son protegidos  
contra la putrefacción, manchas de hongos y desarrollo de -  
mohos. Las superficies pintadas quedan protegidas contra  
20                    manchas y decoloración mediante incorporación de un compues-  
to de la presente invención en la formulación de pintura.

                  La acción ovicida frente a los ácaros, de los com-  
puestos de esta invención, es útil para prevenir el desarro-  
llo de dañinas poblaciones de ácaros o para conseguir la -  
25                    reducción gradual de las poblaciones ya existentes. El mo-  
vimiento de los ácaros es limitado. Por esto, un aumento en  
la población o el mantenimiento de una alta población en un  
foco particular, depende grandemente de la incubación de los  
huevos depositados en este foco.

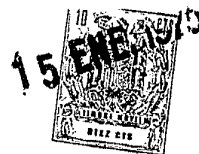
30                    La incubación de huevos de ácaros no da lugar a -



404617

1 crías con vida si estos huevos son tratados con uno de es-  
tos compuestos, o si son depositados sobre una superficie  
conteniendo uno de estos compuestos. Además, los huevos no  
resultaran incubados si son puestos por un ácaro hembra -  
5 que haya estado en contacto con uno de estos compuestos, o  
si son puestos por un ácaro hembra que está ingeriendo o -  
que haya recientemente ingerido alimento tal como, jugos -  
de plantas conteniendo uno de estos compuestos. Esta inter-  
ferencia con la incubación de huevos impide que la pobla-  
10 ción crezca significativamente más allá de la ya existente  
en el momento del tratamiento. Esta acción ovicida puede  
también, junto a la alta mortalidad natural de adultos, -  
eliminar considerablemente los ácaros de un área ya infes-  
tada dentro de un período de tiempo relativamente corto.  
15 Además, no se pueden desarrollar nuevas poblaciones mien-  
tras se hallen los compuestos sobre la superficie ocupada  
por los ácaros o permanezcan en su fuente de alimentación.

Los compuestos de esta invención se introducen y  
se desplazan libremente dentro de plantas, es decir, son  
20 sistemáticos, cuando son aplicados de acuerdo con determi-  
nados métodos de esta invención. De esta manera, tanto los  
hongos como los ácaros pueden ser dominados en las plantas  
en partes bastante distantes del punto de aplicación. En  
vista de esta actividad, los compuestos pueden ser aplica-  
25 dos a semillas; así, el tratamiento de semillas de pepino  
con unos pocos gramos de un compuesto de la presente inven-  
ción por cada 50 kilogramos de semillas, permite dominar -  
el mildiu (Erysiphe cichoracearum) y los ácaros rojos tales  
como Tetranychus urticae sobre las plantas resultantes, -  
30 por períodos mayores de 40 días. Las aplicaciones al suelo



404617

1 también permiten dominar ciertas afecciones y ácaros del  
follaje en plantas que crecen en la tierra tratada. Los  
tratamientos mediante rociado o pulverización sobre el fo-  
llaje y los tallos de plantas proporciona protección tanto  
5 contra hongos como contra ácaros a otras partes de la plan-  
ta que no han sido realmente rociadas así como al follaje  
nuevo que se formará posteriormente.

Otra característica valiosa de los compuestos de  
esta invención en su facultad de poder prevenir la propa-  
gación o destruir infecciones de hongos ya existentes en  
10 una planta, es decir son curativos. Por esto, los com-  
puestos no necesitan ser aplicados hasta después de que -  
se hayan desarrollado las condiciones que permiten la ver-  
dadera iniciación del ataque del hongo. Esto quiere decir  
15 que, bajo ciertas condiciones, es posible evitar la apli-  
cación de productos químicos durante la vida entera de la  
cosecha. En otros casos, se requiere solamente una parte  
del plan completo normal de pesticidas.

En consecuencia, es posible obtener grandes ahor-  
ros tanto en los gastos de productos químicos como de -  
20 mano de obra para su aplicación, con compuestos capaces  
de un comportamiento sistemático y curativo. Se obtiene  
otro ahorro adicional con los compuestos de esta inven-  
ción por el hecho de que se dominan los hongos y los áca-  
ros mediante aplicación de un solo producto químico.  
25

Las plantas vivas pueden ser protegidas frente a  
hongos y ácaros mediante aplicación de uno o más de los  
compuestos de esta invención al suelo sobre el que están  
creciendo o sobre el que serán subsecuentemente sembradas  
30 o plantadas; o a las semillas, tubérculos, bulbos u otras

404617<sup>5</sup>



1 partes reproductivas de la planta, antes de plantarlas;  
así como también al follaje, tallos y frutos de la plan-  
ta viva. Las plantas vivas pueden también ser protegidas  
5 mediante inmersión del sistema radicular o mediante inyec-  
ción manual del producto o los productos químicos en rai-  
ces o tallos.

Las aplicaciones a la tierra se hacen en forma de  
polvos, gránulos, tabletas, lechadas o soluciones. Las do-  
sis preferidas para la aplicación de los compuestos de es-  
ta invención a tierras en las que crecen o crecerán plan-  
10 tas, fluctúan entre 0,01 y 500 partes por millón en peso  
de tierra en la que crecen o crecerán las raíces. Las do-  
sis más preferidas de utilización oscilan entre 0,1 y 50  
partes por millón, y de ellas se prefieren especialmente  
15 las que se encuentran entre 0,25 y 25 partes por millón.

Las dosis preferidas para aplicación a semillas,  
tubérculos, bulbos u otras partes reproductivas de la plan-  
ta, oscilan entre 0,03 y 6000 gramos de compuesto activo  
de esta invención por cada 50 kilogramos del material tra-  
20 tado que va a ser plantado. Son más preferibles las dosis  
que oscilan entre 0,3 a 3000 gramos de compuesto activo -  
por cada 50 kilogramos. Las dosis más preferidas fluctúan  
entre 2,8 y 1500 gramos por cada 50 kilogramos. Las apli-  
caciones se hacen en pulverización, lechadas o solucio-  
25 nes. Tales tratamientos protegen las propias partes tra-  
tadas, de daños causados por hongos, ácaros o ambos y, -  
adicionalmente, protegen también por extensión, contra -  
ambos tipos de pestes, a las plantas nuevas resultantes.

Las dosis preferibles para la aplicación de los  
30 compuestos de esta invención a follaje, tallos y frutos

404617



1 de plantas vivas oscilan entre 0,012 y 60 kilogramas de -  
ingrediente activo por hectárea. Se prefieren dosis del -  
orden de 0,025 a 30 kilogramos por hectárea, y las dosis  
5 más preferidas fluctúan entre 0,05 y 15 kilogramos por -  
hectárea. La cantidad óptima dentro de este intervalo de-  
pende de una cantidad de variables, que son bien conoci-  
das por los expertos en protección de plantas. Estas va-  
riables incluyen, aunque no de manera limitativa, el tipo  
de enfermedad que se quiere dominar, las condiciones de -  
10 tiempo esperadas, el tipo de cosecha, el punto de desarro-  
llo de la cosecha, y el intervalo entre aplicaciones. Pue-  
de ser que las aplicaciones según las dosis especificadas,  
tengan que ser repetidas una o más veces a intervalos de  
1 a 60 días. Las aplicaciones se hacen en polvos, lecha-  
15 das o soluciones.

Las dosis preferibles para aplicaciones de immer-  
sión a raíces de plantas vivas fluctúan entre 0,5 y 16.000  
gramos de ingrediente activo por 380 litros de agua u de  
otro portador líquido. Se prefieren dosis del orden de 4,5  
20 a 9.000 gramos por 380 litros y las dosis más preferidas  
fluctúan entre 45 a 4500 gramos por 380 litros.

Las dosis preferidas para inyección en las raíces  
o tallos de plantas vivas fluctúan entre 0,01 y 10.000 -  
partes por millón de agua u otro portador líquido. Son -  
25 más preferibles las dosis del orden de 0,1 a 5.000 partes  
por millón. Las dosis más preferidas fluctúan entre 1 y  
1.000 partes por millón.

Las partes de plantas tales como, frutos, tubér-  
culos, bulbos, follaje, raíces y similares, cosechados -  
30 para alimentos o piensos, se protegen contra la descompo-

404617



1 sición y otros deterioros causados por hongos y ácaros du-  
rante el procesamiento, la distribución y el almacenaje, -  
mediante tratamiento con un compuesto activo de la presen-  
te invención. Las partes de la planta que van a protegerse  
5 de esta manera, pueden ser sumergidas en un baño líquido  
conteniendo el ingrediente activo, o ser espolvoreadas con  
una preparación finamente dividida del ingrediente activo,  
rociadas, atomizadas con un aerosol conteniendo el compues-  
to, o envueltas en material de envolver o de embalar im-  
10 pregnados con el compuesto activo.

Si se utiliza un baño líquido, puede contener una  
cantidad del ingrediente activo del orden de 1 a 5.000 par-  
tes por millón en peso del líquido. Una dosificación más -  
preferida para el baño es de 5 a 2.500 partes por millón,  
15 y la dosis más preferida es de 10 a 1.000 partes por millón.

Los polvos y materiales de envolver o de embalar -  
usados para este tipo de aplicación, pueden contener de -  
0,001 a 1,0% del ingrediente activo. Son más preferibles -  
las dosis entre 0,01 y 0,5% y las más preferidas de todas  
20 están entre 0,002 y 0,25%.

Madera, cuero, tejidos, cartón-fibra, papel y otros  
materiales industriales de naturaleza orgánica pueden ser  
protegidos contra descomposición o decoloración causada -  
por hongos e infestación de ácaros mediante revestimiento,  
25 incorporación o impregnación con una cantidad eficaz de -  
uno o más de los compuestos de esta invención. El revesti-  
miento puede ser obtenido por medio de inmersión, rociado,  
inundación, atomizado (tal como un aerosol) o pulverización  
del material que ha de protegerse con una composición ade-  
30 cuada conteniendo el ingrediente activo. Las dosis de uti-

404617



1 lización preferidas para el ingrediente activo en la pre-  
paración de tratamiento realmente aplicada al material que  
va a protegerse fluctúan entre 0,025 y 95% en peso. Se -  
prefieren entre éstas las dosis que fluctúan entre 0,05 y  
5 50%, siendo las dosis más preferidas las que varían entre  
0,1 y 25%.

Cuando deban emplearse procedimientos de incorpo-  
ración o de impregnación, las dosis utilizadas pueden ser  
expresadas en términos de la cantidad de ingrediente acti-  
vo incorporada al material que ha de ser protegido. Las do-  
sis de utilización preferidas para estos tipos de aplica-  
ciones varían entre el 0,001 y el 30% en peso referido a  
ingrediente activo en el producto final. De éstas son pre-  
feridas las dosis que varían entre 0,005 y 15%, siendo las  
15 más preferidas las que varían entre 0,01 y 7%.

Maletas, zapatos, cortinas de baño, alfombras, fel-  
pudos, indumentaria y otros artículos útiles caseros, pú-  
blicos o industriales son protegidos contra la putrefacción,  
manchas de hongos y desarrollo desagradable de mohos, así  
como también contra la infestación por parte de ácaros, me-  
diante los compuestos activos de esta invención. También -  
aquí, se puede obtener protección de superficie o en pro-  
fundidad. El tratamiento de superficie se logra por inmer-  
sión, lavados, pulverizaciones, aerosoles o por aplicación  
de polvos. El tratamiento en profundidad se lleva a cabo -  
por medio de soluciones penetrantes. Las pulverizaciones,  
inmersiones y lavados contienen el compuesto activo de la  
presente invención en proporciones de 10 a 5000 partes por  
millón. Los líquidos para aplicación en aerosol y los pol-  
vos contienen de 0,1 a 20% en peso. Las soluciones en -  
30

- 23 -  
404617



1 disolventes penetrantes contienen una cantidad del ingredien-  
te activo que da lugar a un depósito de 5 a 20.000 partes -  
por millón en el material que va a protegerse.

5 Las superficies pintadas pueden ser protegidas fren-  
te a la aparición de desagradables manchas y el desarrollo  
de mohos mediante la incorporación de 5 a 20.000 partes por  
millón de un compuesto activo de la presente invención a la  
formulación de pintura, antes de su aplicación. Dentro de -  
este margen se prefieren las dosis del orden de 10 a 10.000  
10 partes por millón, siendo la dosificación más preferida la  
que está en el intervalo de 20 a 5.000 partes por millón. -  
Este tratamiento con los compuestos de la presente invención  
también protege la pintura, mientras esté en la lata, contra  
el deterioro por parte de los hongos.

15 En el caso de ciertos productos, tales como cartón-  
fibra, materiales avitelados de papel, partes resinosas y  
plásticas, pinturas, etc., un compuesto de esta invención  
puede ser incorporado a tales productos durante su fabrica-  
ción, tal como se ha descrito anteriormente. Por ejemplo, -  
20 puede agregarse una suspensión o solución a la pasta de ce-  
lulosa durante la fabricación del papel, o a la pre-mezcla  
para pintura antes de la molienda y dispersión.

25 Los daños causados por ácaros en productos orgáni-  
cos almacenados, tales como granos, semillas, bulbos, tu-  
bérculos, carne o cueros de animal, se hacen mínimos me-  
diante tratamiento de los pisos, paredes, compartimentos  
y otras partes de los depósitos u otras estructuras, con  
uno o más de los compuestos activos. Las aplicaciones se  
efectúan en forma de pulverización, rociado o aerosoles,  
30 siendo las dosis de utilización preferidas del orden de

404617



1 0.05 a 1.000 gramos del compuesto activo de esta invención  
por cada 100 metros cuadrados de la superficie que ha de -  
mantenerse exenta de una población excesiva de ácaros.

5 Los compuestos de la presente invención son útiles  
para dominar una gran variedad de enfermedades causadas por  
ácaros u hongos en animales de sangre caliente.

10 Los compuestos de la presente invención pueden ser  
aplicados con fines fungicidas u ovicidas frente a los áca-  
ros por cualquier procedimiento adecuado de acuerdo con -  
la presente invención. Por ejemplo, los compuestos pueden  
ser formulados como ungüentos, cremas, pastas, líquidos de  
uso externo, lociones, polvos, o aerosoles, y aplicados de  
este modo.

15 La dosis de compuestos de esta invención adminis-  
trada a animales de sangre caliente dependerá del tipo de  
animal en cuestión, del hongo de que se trate, de la fre-  
cuencia de aplicación y de otros factores conocidos por -  
los entendidos en la materia. Generalmente, los hongos pue-  
den ser dominados aplicando a la zona infectada una formu-  
20 lación conteniendo del 0.025 al 95% en peso de un compues-  
to de la presente invención. Una dosificación más preferi-  
ble sería del 0.05 al 50%, siendo la más preferida del 0,1  
al 25% en peso.

25 Junto con el ingrediente activo de esta invención,  
la formulación aplicada puede contener un excipiente farma-  
ceuticamente no-tóxico, sólido o líquido, portador del in-  
grediente activo. Si se utilizan adecuados productos esté-  
riles, los compuestos de la presente invención pueden ser  
utilizados para preparaciones oftálmicas, como por ejemplo  
30 ungüentos, líquidos de uso externo, lociones, etc.



404617

1                   En una formulación, el compuesto de la presente  
invencción puede ser formulado como un unguento, crema o  
pasta, Generalmente, en esta formulación, del 0.01 al 10%  
en peso de la formulación corresponde a ingrediente acti-  
5                   vo siendo el resto un excipiente farmacéutico.

Ejemplos de tales excipientes son: petrolato hi-  
drófilo, U.S.P. (Farmacopea de los Estados Unidos); un-  
guento hidrófilo, U.S.P.; polietilenglicol; y unguento,  
U.S.P. Pueden también ser utilizados otros excipientes  
10                   oficiales o excipientes especialmente formulados habitua-  
les en este campo.

Estas formulaciones se preparan disolviendo o sus-  
pendiendo el ingrediente activo en el excipiente, o en -  
una porción del mismo, y pasando la mezcla a través de -  
15                   un molino de unguento.

En otra formulación, el ingrediente activo puede  
ser formulado como un líquido de uso externo. Generalmen-  
te, esta formulación contendrá del 0.01 al 10% en peso de  
compuesto activo, siendo el resto un portador líquido.

20                   El portador líquido podrá ser acuoso, o un siste-  
ma alcohólico o hidroalcohólico, por ejemplo etanol/agua.

Esta formulación se prepara disolviendo el mate-  
rial activo en el sistema disolvente, mezclando y clari-  
ficando por filtración.

25                   Los compuestos pueden también formularse como lo-  
ción. Las lociones contendrán generalmente del 0.01 al 10%  
de compuesto activo siendo el resto una fase líquida. La  
fase líquida puede ser un sistema acuoso conteniendo ade-  
cuados agentes humectantes y suspensores o puede ser una  
30                   emulsión del tipo de aceite en agua, estabilizada por ade-

404617



1 cuados agentes tensoactivos.

La loción puede ser preparada mediante trituración del componente activo hasta obtener una pasta suave y agregando después cuidadosamente la fase líquida restante. Pueden utilizarse mezcladoras de alta velocidad u homogenizadores para producir mejores dispersiones.

Los compuestos pueden formularse como polvos de aplicación, generalmente entrando el compuesto en la formulación en un 0,01 al 10% y siendo el resto polvo.

10 En cuanto al talco, el polvo usual es según la U.S.P. aunque pueden utilizarse otros polvos comunes en estas actividades. El polvo puede también contener agentes aditivos, tales como estearato magnésico, para aumentar su fluidez.

15 Puede utilizarse también el envasado en forma de aerosol para proporcionar un medio adecuado para aplicar los ungüentos, cremas, pastas, líquidos, lociones o polvos anteriormente descritos. Los aerosoles son preparados según métodos conocidos en este campo.

20 Las presiones de una población mundial creciente, junto con la necesidad de explotaciones agrícolas más económicas han dado lugar a la recogida temprana de la cosecha de granos, incluyendo el maíz. Frecuentemente el grano es almacenado o vendido a los depósitos de cereales sin haberse secado adecuadamente. La putrefacción del grano bajo estas condiciones puede ser bastante rápida, con formación de toxinas y otras sustancias que resultan muy dañinas o fatales cuando se da a los animales como alimento.

25 Por lo tanto, es de gran importancia en agricultura disponer de aditivos para los alimentos que combatan

30

404617



1 con eficacia esta forma de putrefacción.

Los compuestos de la presente invención pueden ser utilizados para prevenir la putrefacción de alimentos animales. Especialmente, cuando son mezclados con piensos, -  
5 proporcionan protección más eficaz y de más duración sin causar daño o perjuicios al ganado que los consume. Los compuestos de esta invención pueden ser convenientemente formulados para esta utilización de varias maneras y estas formulaciones pueden ser mezcladas directamente con -  
10 piensos compuestos, con heno recientemente cosechado y con granos y semillas oleaginosas recientemente cosechadas. Estos compuestos evitan eficazmente el deterioro del maíz, sorgo, trigo, cebada, avena, centeno y otros granos y semillas oleaginosas que pueden ser utilizadas para alimentar ganado.  
15

Bajo condiciones normales, estos compuestos pueden ser incorporados al alimento en una proporción del 0.01% al 0,25% con excelentes resultados. Bajo condiciones muy húmedas, pueden ser necesarias dosis más altas.

20 Estos compuestos pueden también ser utilizados para mejorar el comportamiento de otros aditivos de alimentos, tales como propionato sódico, mezclando directamente los dos aditivos o agregándolos separadamente al pienso que se desea proteger.

25 Los compuestos de esta invención tienen la ventaja adicional de que tienen un alto grado de estabilidad. Se ha visto que en algunos casos, los derivados de bencimidazol se degradan químicamente con el tiempo, especialmente bajo condiciones de humedad y temperatura altas. Los compuestos de esta invención son notablemente estables, y de esta ma-  
30

404617



1 nera son más fáciles de formular y de almacenar.

Composiciones

Las composiciones de la presente invención se for-  
mulan mezclando un compuesto de esta invención con uno o -  
5 más agentes tensoactivos o con un diluyente como portador  
o con ambos.

Los agentes tensoactivos utilizados en esta inven-  
ción pueden ser agentes humectantes, dispersantes o emul-  
sionantes. Pueden actuar como agentes humectantes para pol-  
10 vos y partículas humectables, como agentes dispersantes -  
para polvos humectables y suspensiones, y como agentes -  
emulsionantes para concentrados emulsificables. Los tenso-  
activos mejoran también la actividad biológica de los com-  
puestos de esta invención. Entre dichos agentes tensoacti-  
15 vos pueden incluirse los agentes aniónicos, catiónicos y  
noiónicos que se vienen utilizando de manera general en -  
composiciones similares para el control de plantas. Se -  
describen agentes tensoactivos adecuados, por ejemplo, en  
"Detergents and Emulsifiers Annual 1968" de John W. McCut-  
20 cheon, Inc. Otros agentes tensoactivos no enumerados por  
McCutcheon pero que, sin embargo, son dispersantes efecti-  
vos debido a su acción coloide protectora incluyen metil-  
celulosa, alcohol polivinílico, hidroxietilcelulosa, y po-  
livinil pirrolidonas alquil-sustituídas.

25 Las composiciones de la presente invención contem-  
drán, además de los agentes tensoactivos, diluyentes sólidos  
o líquidos para producir polvos, partículas o gránulos  
humectables o líquidos emulsificables, según se desee.

Polvos humectables

30 Los polvos humectables son composiciones que gene-

404617



1           ralmente contienen diluyentes inertes sólidos además de -  
agentes tensoactivos. Estos diluyentes inertes pueden ser  
vir para varios propósitos. Pueden actuar como coadyuvan-  
tes en el molido evitando la suciedad en el molino y ob-  
5           turaciones del tamiz, pueden contribuir a la rápida dis-  
persión de la mezcla cuando se coloca en agua, pueden ab-  
sorber material activo líquido a sólido de bajo punto de  
fusión para producir un producto sólido con fluidez li-  
bre, pueden evitar la aglomeración en terrones después de  
10           un almacenaje en caliente prolongado, y pueden permitir  
la preparación de compuestos con una cantidad controlada  
del ingrediente activo de manera tal, que la dosis adecua-  
da puede ser fácilmente medida por el consumidor. Los di-  
luyentes adecuados son bien conocidos y pueden ser de ori-  
15           gen inorgánico u orgánico.

Los polvos humectables contendrán normalmente tan-  
to un humectante como un dispersante. Los tensoactivos más  
preferidos para polvos humectables secos son los agentes -  
aniónicos y noiónicos que existen en forma sólida. Ocasio-  
20           nalmente puede utilizarse un agente tensoactivo noiónico -  
líquido, normalmente considerado como agente emulsionante,  
para conseguir tanto humectación como dispersión.

Los agentes humectantes y dispersantes incorporados  
a los polvos humectables de la presente invención, conside-  
25           rados en conjunto, constituyen desde aproximadamente 0.5%  
en peso hasta 5.0% en peso de la composición total. El com-  
ponente activo está presente en una concentración de aproxi-  
madamente 25% a 85%, y el diluyente completa el resto hasta  
30           100%. Cuando se requiera un inhibidor de corrosión, un in-  
hibidor de espuma, un agente colorante, un indicador de -

404617



1 pulverización, o cosa similar, puede ser agregado en una  
proporción del 0.1% al 1.0% de cada uno, con la correspon-  
diente reducción de diluyente.

5 Los compuestos activos de esta invención son fun-  
gicidas muy potentes capaces de dominar eficazmente a los  
hongos cuando son aplicados con equipos convencionales en  
forma de dispersiones en agua a concentraciones dentro del  
intervalo de 200 a 600 ppm. Sin embargo, debido a la apa-  
rición de métodos mejorados de distribución en gotitas y  
10 operaciones más económicas, resulta deseable operar con -  
concentraciones de 3 a 20 veces superiores a las utiliza-  
das hasta ahora con equipos convencionales pero aplicando  
no obstante la misma cantidad de material activo por uni-  
dad de superficie. Estos concentrados de "Bajo-volumen" o  
15 de "Ultra-bajo-volumen" pueden ser obtenidos con los pol-  
vos humectables de la presente invención, ya que se requie-  
re poco material activo para la acción fungicida y es fá-  
cil obtener concentrados de baja viscosidad con un conte-  
nido de sólidos relativamente alto.

20 Polvos

Las composiciones en polvo son aquéllas destinadas  
a aplicación en forma seca con un adecuado equipo de pul-  
verización. Dado que las corrientes de aire son desventa-  
josas cuando se aplican pulverizaciones, los diluyentes -  
25 de polvo más adecuados son aquellos que son densos y se de-  
positan rápidamente. Entre éstos se incluyen: caolinitas,  
talcos, pirofilitas, roca de fosfato molida, azufre, Sere-  
cita, y tallos de tabaco molidos. De cualquier manera, la  
forma más fácil, generalmente, de preparar polvos es di-  
30 luir un determinado polvo humectable extra-fuerte con un

404617



1           diluyente denso de manera tal, que el polvo final contendrá frecuentemente una fracción de un diluyente ligero y absorbente junto con el componente denso más deseado.

5           Es conveniente la presencia de un agente humectante en las formulaciones de polvo para mejorar la adherencia al follaje cubierto de rocío. Los polvos preparados con partículas humectables contendrán generalmente suficiente humectante, pero los polvos preparados directamente a partir de material activo no formulado deberán  
10           contener por lo general un agente humectante que ha de añadirse. Se prefieren humectantes aniónicos o no iónicos sólidos secos.

15           Las formulaciones en polvo deben contener normalmente del 2.0% en peso al 25% en peso de material activo, del 0.005% al 1.0% de un agente humectante, y pueden contener hasta un 20% de un diluyente ligero como coadyuvante de molido. El resto será generalmente un diluyente denso de rápida deposición. Si se prepara por dilución de un  
20           polvo humectable ya formulado contendrá también una pequeña cantidad de un agente dispersante que no tiene mucha influencia cuando la composición es utilizada como polvo seco.

Formulaciones líquidas

25           Los líquidos emulsionables se formulan combinando los compuestos de esta invención con un emulsionante adecuado y con un líquido orgánico de baja hidrosolubilidad. El componente activo puede disolverse completamente en el líquido orgánico o bien puede estar como suspensión finamente molida en un líquido que no lo disuelve. Entre los  
30           líquidos orgánicos adecuados se incluyen: naftalenos al-

404617



1 quilados, xileno, cetonas de alto peso molecular tales co-  
mo isoforonas y dibutil o diamil cetona, esteres tales co-  
mo acetato amílico, y parafinas normales o iso-parafinas.  
5 Los emulsionantes más preferidos son mezclas de sulfona-  
tos solubles en aceite y esteres noiónicos de polioxietilen  
glicol de ácidos grasos o éteres de alcoholes grasos o fe-  
noles alquilados.

El componente activo estará presente en los concen-  
trados emulsificables en proporción del 10% en peso hasta  
10 aproximadamente el 40% en peso. Los emulsionantes combina-  
dos estarán presentes en proporción de un 3% en peso hasta  
aproximadamente un 10% en peso siendo el resto un portador  
orgánico líquido o un disolvente.

Las disoluciones de material activo en un disolven-  
te, o las dispersiones de dicho material en forma sólida en  
15 un medio no-acuoso ofrecen las formas más prácticas de com-  
posición para aplicación de "Bajo-volumen" o de "Ultra-ba-  
jo-volumen" mediante equipo aéreo o de tierra. Cuando se  
formulan con emulsores, dichas mezclas pueden ser utiliza-  
20 das como tales o pueden diluirse hasta el grado requerido  
ya sea con agua o con aceite. Si se considera solamente -  
una aplicación BV o UBV se puede omitir, naturalmente, el  
emulsor.

#### Gránulos

25 Los tratamientos del suelo con fungicidas, ya sea  
antes o después de una emergencia, pueden aplicarse con -  
frecuencia más fácilmente en forma de gránulos. Pueden pre-  
pararse productos granulares con los compuestos de la pre-  
sente invención de varias maneras. Los materiales activos  
30 pueden ser fundidos o disueltos en un portador volátil y

404617



1 ser rociados sobre gránulos preformados. Pueden mezclarse  
en forma de polvos con adecuados diluyentes o aglomerantes,  
ser después humedecidos y granulados y seguidamente seca-  
dos. Pueden ser también aplicados en forma de polvos sobre  
5 gránulos preformados por medio de volteo simultáneo y apli-  
cación de más aglomerante, tal como aceite no volátil o -  
glicol, o un tensoactivo noiónico líquido, o un ligninsul-  
fonato. El grado de desintegración de los gránulos y de -  
dispersión del material activo en tierras húmedas puede -  
10 ser controlado mediante adecuada elección de los tensoac-  
tivos o selección de los aglomerantes utilizados para for-  
mar el gránulo.

Entre los gránulos preformados adecuados se inclu-  
yen los preparados a partir de arcilla de atapulgita, ver-  
miculita granular expandida, tusas de maíz molidas, cáscas  
15 ras de nuez molidas o gránulos preformados de caolinita.  
Cuando se incorpora un fungicida activo a tales portado-  
res la concentración puede fluctuar entre 1% y 25%. Sin  
embargo, a no ser que se aplique en forma fundida, es di-  
20 fícil de evitar la desagregación del material activo y -  
del portador cuando las concentraciones son del orden de  
aproximadamente 10% en los gránulos preformados. Cuando  
se desearan concentraciones más altas de material activo,  
los mejores resultados se obtienen premezclando el mate-  
25 rial activo pulverizado, los diluyentes, aglomerantes y  
tensoactivos, y granularlos después de manera que el ma-  
terial activo esté distribuido en el interior de todo el  
gránulo y no solamente en la superficie.

El contenido en material activo de los gránulos pre-  
30 formados puede oscilar entre el 1 y el 90% aunque el 75% -

404617



1 de material activo representa aproximadamente el nivel superior admisible si se desea una desintegración controlada del gránulo en tierras húmedas. El control de la velocidad de desintegración se consigue mediante compactación controlada,  
5 es decir presión de extrusión controlada y mediante adición de componentes inertes solubles en agua, como sulfato sódico o agentes tensoactivos que puedan lixivarse.

Dispersiones acuosas

10 Las dispersiones acuosas de fungicidas son preferibles a los polvos humectables cuando se dispone de agitación mínima en el equipo de aplicación y cuando una dosificación exacta es esencial. Incluso los mejores y más finos polvos humectables pueden no dispersarse completamente en agua. Quedan pequeñas aglomeraciones que se depositan más rápidamente. No obstante, cuando un sólido es  
15 molido en una fase acuosa en presencia de tensoactivos disueltos, cada partícula desarrolla una capa de adsorción que rechaza a las vecinas, manteniéndose una completa dispersión. Pero esto todavía no evitará una deposición  
20 lenta en el fondo de los envases almacenados, con formación de un "fango" denso que es difícil de resuspender. Una dispersión acuosa concentrada práctica debe estar exenta de "fangos" a lo largo de una prolongada vida en  
25 almacenamiento. Ciertos polímeros de ácido acrílico y recortes de atapulgita hidratada son efectivos para evitar los fangos.

Se preparan adecuadas dispersiones acuosas de los compuestos de esta invención mediante molido con bolas o  
30 molido con arena del ingrediente activo, uno o más dis-



1 persantes y un componente anti-fango en agua hasta que el  
tamaño de partícula del material activo sea menor de 10  
micras, preferiblemente menor de 5 micras. En climas en  
los que el congelamiento supone un problema, pueden uti-  
5 lizarse como fase continua aditivos anti-congelantes ta-  
les como mezclas de glicoles y agua.

Las composiciones de la presente invención pueden  
contener además del ingrediente activo de esta invención,  
insecticidas, acaricidas, bactericidas, nematocidas y fun-  
10 gicidas convencionales u otros productos químicos agríco-  
las tales como: agentes "fruit set", compuestos "fruit  
thinning", ingredientes fertilizantes y similares, de ma-  
nera que las composiciones pueden servir a otros propósi-  
tos útiles además del control de infestaciones de hongos  
15 y de ácaros.

Los ejemplos siguientes muestran la actividad de  
los compuestos de Fórmula I. A no ser que se indique lo  
contrario, todas las partes son en peso.

20

Ejemplo 9

1,1'-(hexametilendicarbamil)-bis (2-bencimidazolcarbamato) dimetilico	50%
Alquilnaftalensulfonato sódico	3%
N-metil-N-palmitoiltaurato sódico	2%
25 Sílice de diatomeas	45%

Los compuestos anteriores se mezclan y micropul-  
verizan continuando con molido al aire hasta que todas -  
las partículas sean sustancialmente menores de 5 micras.

30

404617



1 El polvo humectable preparado de esta manera se  
vierte sobre agua en proporción de 500 ppm del ingredien-  
te activo en el agua. Esta suspensión es utilizada para -  
rociar hasta el punto de derrame árboles alternados en -  
5 una plantación de manzanos. Se aplican las pulverizacio-  
nes a intervalos semanales desde el 25 de abril hasta el  
6 de junio. Desde el 6 de junio hasta el final de la tem-  
porada, las pulverizaciones se aplican a intervalos de 2  
semanas. Los árboles restantes de la plantación se dejan  
10 sin rociar.

Todos los árboles son cuidadosamente examinados  
a principios de septiembre. Los árboles que fueron rocia-  
dos con el compuesto de esta invención están sanos y exen-  
tos de infestación de ácaros y de daños causados por hon-  
15 gos. El fruto de los árboles rociados está sin manchas y  
tiene buen tamaño. Por el contrario el follaje de los ár-  
boles que no fueron rociados está fuertemente infestado -  
con el hongo costra de los manzanos (Venturia inaequalis)  
y con el hongo mildiu (Podosphaera leucotricha). También  
20 las hojas de las plantas no rociadas están muy infesta-  
das con ácaros rojos europeos (Panonychus ulmi). El fru-  
to de los árboles no rociados está moteado con costras y  
es de tamaño pequeño.

25 Ejemplo 10

1,1'-(tetradecametilendicarbonil-dicar bamil)bis(2-bencimidazolcarbamato)diético	10%
Diamil sulfosuccinato sódico	0,5%
Pirofilita	89,5%

404617



1 El componente activo, el agente humectante y un peso igual de pirofilita son primeramente mezclados, micro-pulverizados y molidos al aire. El polvo resultante se mezcla entonces con el resto de pirofilita.

5 Se eligió una plantación uniforme de cerezos en Michigan para realizar el experimento. Se espolvorearon árboles alternados cada 14 días a razón de 900 gramos - por árbol con la formulación en polvo anterior. Los árboles restantes se dejaron sin protección.

10 Los árboles se examinaron el 1 de septiembre. Los árboles que fueron espolvoreados con el compuesto de esta invención estaban verdes y sanos, con todas las hojas aún en el árbol. Al mismo tiempo, el follaje de los árboles - sin protección estaba muy descolorido debido al ataque de

15 manchas foliares de hongos (Coccomyces hiemalis) y del - ácaro de dos manchas (Tetranychus urticae). Además, se - había caído una gran parte del follaje de los árboles sin protección como consecuencia de las dos pestes.

20

Ejemplo 11

1,1'-[1,4-ciclohexilendicarbonil-bis (tiocarbamil)] bis(2-bencimidazolcarbamato) de diisopropilo	30%
Oxido de polietileno condensado con alcohol laurílico	10%
25 Aceite de iso-parafina ("Soltrol" 170)	60%

30

Los componentes anteriores se mezclan, y son entonces molidos con arena hasta que el componente activo está sustancialmente en partículas menores de 10 micras. La - suspensión oleosa resultante puede ser diluída con agua -

404617



1 para formar una emulsión pulverizable o bien puede ser rociada directamente como concentrado con un adecuado equipo pulverizador de ultra-bajo volumen.

5 La formulación de este ejemplo es útil para dominar la enfermedad de Sigatoka del plátano causada por el hongo Cercospora musae. Esto se demuestra en una prueba de campo en la cual se tratan zonas designadas en una plantación de plátanos con 400 gramos de ingrediente activo de esta invención por hectárea en una cantidad suficiente de agua para asegurar una buena distribución. El tratamiento se aplica a intervalos de 14 días.

10 Cuatro meses después del comienzo del experimento, los plátanos de las parcelas tratadas están exentos de enfermedad, mientras que las plantas no tratadas están altamente dañadas por la enfermedad de Sigatoka.

Ejemplo 12

Una formulación de pintura latex para la casa contiene los siguientes ingredientes:

	<u>Partes</u>
20 Hidroxietil celulosa (solución al 2.5%)	85
Agua	68.5
Agente dispersante noiónico: Tamol 731 (25%), vendido por Rohm & Haas	15
Agente humectante: 25 Triton CF-10, vendido por Rohm & Haas	2,5
Anti-espumante: Nopco NDW, vendido por Nopco	1
Etilenglicol	25
Dióxido de titanio rutilo no pulverizable	250
Talco	203.7
Fungicida: 30 1,1'-(4-metil- <u>m</u> -fenilendi-carbamil)bis (2-bencimidazolcarbamato) dimetílico	1.2

404617



1 Los materiales anteriores se trituran en un molino de alta velocidad y se deja caer, a menor velocidad, lo siguiente:

5	Resina acrílica: Rhoplex AC-388 (50%)	459.8
	Anti-espumante: Nopco NDW	1
	Hidróxido amónico (28% )	2
	Fosfato de tributilo ) pre-mezcla	11.5
	Propilenglicol )	35
10	Agua y/o hidroxietilcelulosa (2.5%)	17.5
	Agente colorante: Cal/Ink GP 8814E azul ftálico	0.05
	Cal/INK GP 8807B negro de humo	0.05

15 Se aplicaron dos capas de la pintura latex sobre papel de filtro Whatman No. 1 como substrato. La primera capa se dejó secar durante 24 horas antes de aplicar la segunda capa. Un trozo de 1-1/2 pulgada cuadrada (9.74 cm<sup>2</sup>) del papel revestido fué sometido a calefacción (70°C), 24 horas, y seguidamente se dejó bajo corriente continúa de agua durante 24 horas. El trozo de pintura resultante se

20 colocó sobre la superficie de una placa petri con walta-agar y se inoculó con una suspensión acuosa de Pullularia pullulans (el hongo predominantemente aislado del mildiu que se desarrolla en superficies pintadas). Después de un período de 4 semanas, el pedacito de pintura había inhibido -

25 completamente el desarrollo del hongo, mientras que un segundo pedacito revestido de pintura que no contenía fungicida estaba completamente cubierto de hongo.

30 Se sustituyen pesos iguales de los siguientes compuestos, en la formulación latex, en lugar del anterior 1,1'-(4-metil-m-fenilendicarbamil)bis(2-bencimidazolcarba-

404617



1 mato)dimetílico. Las capas de pintura obtenidas resultan ser igualmente efectivas para impedir el desarrollo de los hongos:

5 1,1'-(p-fenilendicarbamil)bis(2-bencimidazolcarbamato)dimetílico.

1,1'-[metilendi(p-fenilcarbamil)] bis(2-bencimidazolcarbamato) dimetílico.

1,1'-[metilenbis(4-ciclohexilcarbamil)] bis (2-bencimidazolcarbamato) dimetílico

10 1,1'-(m-fenilendicarbamil)bis(2-bencimidazolcarbamato) dimetílico

1,1'-(2-metil-m-fenilendicarbamil)bis(2-bencimidazolcarbamato) dimetílico

15 Ejemplo 13

Se utiliza una formulación de pintura para casa de base oleosa, conteniendo los ingredientes siguientes, en el ensayo que a continuación se describe.

		<u>Partes</u>
20	TI-PURE <sup>®</sup> R-966 (dióxido de titanio)	300
	Talco, calidad para agitar	315
	Aceite de alquid de cadena larga "DyalXAC-C129" vendido por Sherwin-Williams Co.	400
	Naftenato de plomo del 24%	6.9%
25	Naftenato de manganeso del 6%	1.4%
	Trementinas minerales pesadas	169

30 A 1000 partes de la formulación de pintura arriba descrita se le agrega 1 parte de 1,1'-(4-metil-m-fenilendicarbamil)bis(2-bencimidazolcarbamato)dimetílico, finamente



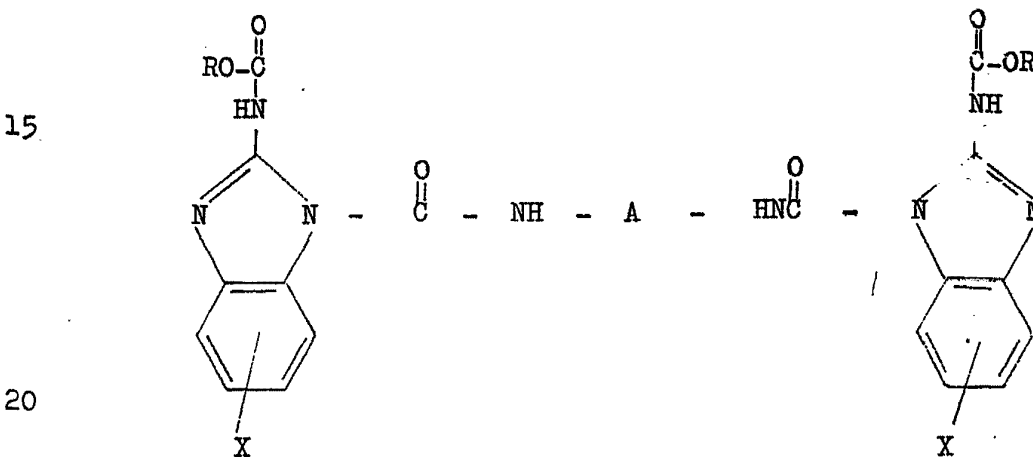
1 dividido (<35 micras).

Puede pintarse entablado de chilla con una capa de la formulación fungicida de base oleosa, utilizando una brocha de pintar ordinaria. Después de dejar secar la película de pintura el entablado de chilla será resistente al ataque de hongos.

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

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de benzimidazolcarbamatos de fórmula:



en la cual

los R pueden ser iguales o diferentes y son metilo, etilo, isopropilo, o sec-butilo;

X es hidrógeno, halógeno, metilo o metoxi; y pueden ser iguales o diferentes;

A es un grupo difuncional de 1 a 18 átomos de carbono seleccionado entre alquilenos; alquilenos sustituidos por oxa, N-metilaza o tía; alquenileno; cicloalquilenos; bis(ciclohexileno)metileno; ciclohexileno alquilado; ciclohexano alqui

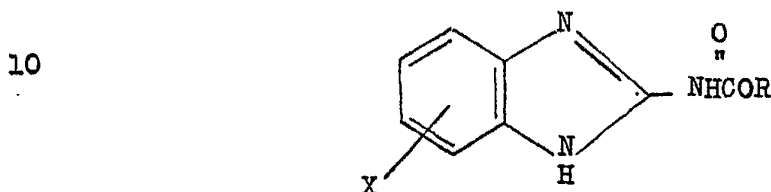
bez

404617 15



1 leneado, ciclohexileno alquilado sustituido con oxa o meti  
laza; azaciclohexano N-alquilado; bicicloalquileno; fe-  
nileno; fenileno metilado; y bis(fenilen)metileno; consis-  
tente esencialmente en:

5 1) cuando los radicales R son iguales y los radica-  
les X tambien son iguales: hacer reaccionar alrededor de  
2 equivalentes de un 2-bencimidazol carbonato de alquilo  
de fórmula



15 en la cual R y X son los definidos anteriormente con apro-  
ximadamente un equivalente de un diisocianato de fórmula  
O=C-N-(A)-N-C=O en la cual A es el definido anteriormente, y

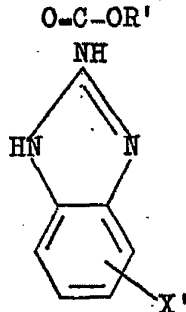
2) cuando los radicales R son diferentes, y los radi-  
cales X son tambien diferentes: hacer reaccionar aproxima-  
damente un equivalente de un compuesto de fórmula



25 primero con aproximadamente un equivalente de un diisociana-  
to de fórmula O=C=N-A-N=C=O y segundo con aproximadamente un  
equivalente del compuesto de formula

30

*Dej*



donde R' y X' tienen el mismo significado que R y X pero no representan lo mismo al mismo tiempo.

10 2. El procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 1 en el que R es metilo y X es hidrógeno.

3. El procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 2 en el que el diisocianato es 5-isocianato-1-(isocianatometil)-1,3,3-trimetilciclohexano.

15 4. El procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 2 en el que el diisocianato es diisocianato de 2,2,4-trimetilhexametileno.

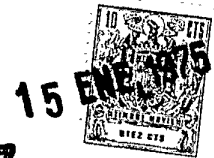
5. El procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 2 en el que el diisocianato es diisocianato de 4-metil-m-fenileno.

20 6. El procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 2 en el que el diisocianato es diisocianato de p-fenileno.

25 7. El procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 2 en el que el diisocianato es di(p-fenilisocianato) de metileno.

30 8. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha recaer la Patente de Invencion que se solicita: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE BENCIMIDAZOLCARBAMATOS.

pey



404617

1

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

Madrid, 6 de Julio de 1972

5

BERNARDO UNGRIA

P.P.

10

15

20

25

*Res*