

428,141



1974

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

a favor de

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, de nacionalidad alemana, residente en 6230 Frankfurt (Main) 80 (República Federal Alemana) por: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE AGENTES FUNGICIDAS"

Memoria descriptiva

Es conocido el utilizar productos fitosanitarios en forma de polvos humectables que, por lo general, se mezclan con agua antes de su aplicación, y se rocían en forma de suspensión o emulsión acuosa. Estos polvos rociables contienen, además de una o varias sustancias activas, generalmente agentes dispersantes y/o mojantes, así como, de acuerdo con las



necesidades y el fin de aplicación, frecuentemente también
agentes adherentes, estabilizadores y -sobre todo al tratar
se de sustancias activas con un punto de fusión bajo o de con-
10 sistencia semidura- agentes auxiliares para la molienda. Es-
tos últimos deben evitar que el producto obstruya los molinos
al ser molido, como consecuencia de sinterización o fusión.

Es sabido asimismo que se puede mejorar la acción
de polvos fungicidas rociables, si a las suspensiones de pol-
15 vos rociables se les agregan, después de su suspensión en
agua y antes de su aplicación, aceites o concentrados emul-
sionables con aceites, en calidad de substrato. Así, por ejem-
plo, se ha informado sobre el aumento del rendimiento de fun-
gicidas a base de cobre, cinc o manganeso, mediante la adición
20 de aceite (compárese Torgeson, "Fungicides" (Nueva York y Lon-
dres 1967), tomo I, páginas 47 y 49), así como de fungicidas
en general, mediante la agregación de sustancias tensioacti-
vas ("Fungicides", tomo I, pág. 174).

Tales adiciones aumentan presumiblemente la permea-
25 bilidad de las celdas, facilitando con ello a las sustancias
activas la penetración en el interior del organismo; por tan-
to se suelen denominar también "agentes de penetración". Fre-
cuentemente confieren a las sustancias activas una cierta efi-
cacia sistemática, que en especial ha sido descrita con res-
30 pecto a fungicidas (en los lugares indicados).

Ahora bien, la adición de agentes de penetración a



35 los caldos rociables listos origina en la práctica frecuen-
temente complicaciones, puesto que las emulsiones en aceite
aglomeran en la mayoría de los casos las finas partículas só-
lidas de los polvos rociables, y las precipitan en forma de
lodo, con lo que el pretendido aumento de la eficacia se pier-
de a falta de una distribución suficiente de la sustancia ac-
40 tiva. Una adición mayor de agentes tensioactivos para evitar
la aglomeración origina en cambio una fuerte formación de es-
puma, de modo que ya tan solo por estos motivos, resulta pro-
hibitiva su aplicación. Cantidades elevadas de sustancias ten-
sioactivas y/o de emulgentes tiene además frecuentemente como
consecuencia un empeoramiento notable de la tolerancia de las
plantas respecto al agente.

45 Se ha descubierto ahora que se pueden evitar los
inconvenientes citados, si ya en la obtención de los polvos
rociables se le agrega a la sustancia activa, además de los
agentes auxiliares ya citados, un agente de penetración apro-
piado, ligado por vía de adsorción a un subestrato inactivo,
50 si bien se prescinde de emplear sustancias que formen emulsio-
nes acuosas. Empleando substratos apropiados con gran capaci-
dad de adsorción, se obtienen polvos que, a pesar de una pro-
porción relativamente alta de agentes de penetración, son ab-
solutamente secos y fluidos, pueden ser dispersos fácilmente
55 en agua y -con relación a los polvos rociables correspondien-
tes, sin adición de agentes de penetración- están dotados de



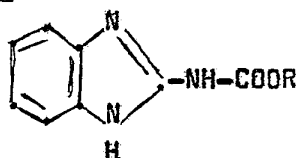
1974

una acción fungicida elevada, al mismo tiempo que son muy bien tolerados por las plantas. Estos polvos serán llamados a continuación, en honor a la concisión, "polvos aceitosos", a pesar de que los agentes de penetración apropiados como aditivos no son exclusivamente aceites.

La obtención de los polvos aceitosos se realiza conforme al invento por el hecho de que

a) un sustrato inorgánico adsorbente, usual para el empleo en productos fitosanitarios, se mezcla íntimamente con alcoholes (C_6-C_8), ésteres líquidos de monoalcoholes (C_1-C_{12}) con ácidos carboxílicos (C_2-C_{12}) (conteniendo los ésteres al menos 8 átomos de carbono y, si se trata de ésteres de ácidos monobásicos, a lo sumo 12, en ésteres de ácidos bibásicos, a lo sumo 32 átomos de carbono), éteres alifáticos o alifáticos-aromáticos, líquidos o fundentes por debajo de $50^{\circ}C$, parafinas (C_9-C_{25}) de cadena recta o ramificada, triglicéridos líquidos, N-alcoholformamidas (C_1-C_4), N-alcoholpirrolidonas (C_1-C_4) y/o sales de bajo punto de fusión de ácidos nafténicos naturales, en calidad de agentes de penetración y una proporción en peso de 1 : 1 hasta 10 : 1 a continuación de lo cual el polvo seco obtenido, junto con un compuesto de la fórmula

80



I



en la que R significa alcoholo (C_1-C_4), así como bajo adición de otros agentes auxiliares usuales de formulación, se muele en una proporción en peso de agente de penetración : sustan-
85 cia activa = 5 : 100 hasta 50 : 100, al tamaño de partícula deseado, o de que

b) por lo pronto se muele la sustancia activa bajo adición de los agentes auxiliares de formulación citados más arriba, y después se le agregan, en las proporciones cuantitativas cita-
90 das, un adsorbato pulverulento de un agente de penetración en un sustrato conforme a a).

Los compuestos de la fórmula I y su aplicación como fungicidas para plantas son conocidos (compárese, por ejemplo, la patente británica nº 1.190.614). En esta patente se descri-
95 be que toda una serie de agentes dispersantes y mojantes conocidos, así como emulgentes y asimismo aceites, xilol, alcoholes, hidrocarburos clorados, naftalinas alcoholizadas, enzimas y otros, pueden ser agregados en cantidades mayores a las usuales, en calidad de los así llamados "penetrants", para
100 alcohol-2-bencimidazolcarbamatos de la fórmula I. Ahora bien, no se hacen menciones concretas sobre la obtención de polvos rociables empleando estos "penetrants". Fórmulas de polvos rociables de estabilidad química, que correspondan a las normas internacionales en cuanto a aptitud para suspensiones, con
105 "penetrants" líquidos, no son obtenibles conforme a las instrucciones generales de la patente británica.



110 Como substratos absorbentes conforme al invento son apropiados tierra de infusorios, kieselgur, sepiolitas, bentonita, caolinas, polvo de carbón, o bien sus mezclas, así como preferentemente ácido silícico sintético absorbente.

Como agentes de penetración en el sentido del invento pueden considerarse las sustancias siguientes:

115 Alcoholes (C_6-C_{18}) son, por ejemplo, hexanol, heptanol, octanol, nonanol, decanol, undecanol, con preferencia alcohol dedecílico, tetradecanol, hexadecanol, octadecanol, o mezclas de alcoholes (C_6-C_{18}) de cadena recta (tipos "Alfol^(R)").

120 Esteres líquidos de monoalcoholes (C_1-C_{12}) con ácidos carboxílicos (C_2-C_{10}), que contienen al menos 8 y, tratándose de ésteres de ácidos monovalentes, a lo sumo 12, y en ésteres de ácidos bivalentes, 32 átomos de carbono, son por ejemplo los de ácidos carboxílicos (C_6-C_{10}) alifáticos, tales como el ácido caprónico, el caprínico, el caprílico y el pelargónico; o de ácidos carboxílicos aromáticos, tales como el ácido benzoico, el toluico, el salicílico y el ftálico.

125 Como componentes alcohólicos en estos ésteres pueden considerarse, por ejemplo, butanol, n-octanol, i-octanol, dodecanol, ciclohexanol, ciclooctanol o alcohol bencílico. Ejemplos de ésteres apropiados son acetato de bencilo, éster etílico del ácido caprónico, éster etílico del ácido pelargónico, éster metílico o etílico del ácido benzoico, éster me-

130



135 tílico, propílico o butílico del ácido salicílico, pero sobre todo diésteres del ácido ftálico con alcoholes (C_1-C_{12}) alifáticos o alicíclicos saturados, tales como los ésteres dimetílico, dibutílico, diisooctílico, didodecílico, dicitlopentílico, dicitlohexílico o dicitlooctílico del ácido ftálico. Especialmente preferente es el éster diisooctílico del ácido ftálico.

140 Eteres alifáticos o aromáticos-alifáticos líquidos o fundentes a por debajo de $50^{\circ}C$, con por lo menos 7 átomos de carbono, son, por ejemplo, el éter diisoamílico, el dioctílico, el diheptílico, el dihexílico, el didecílico, el dibencílico, y con preferencia los éteres del alcohol laurílico y del fenol con alcoholes (C_1-C_{12}) alifáticos, tales como el éter dodecílico o el anisol, así como el éter laurilglucídico.

145 En especial se prefiere este último.

150 Parafinas (C_9-C_{25}) de cadena recta o ramificada son las de puntos de ebullición de por encima de $140^{\circ}C$, tales como nonano, decano, undecano, dodecano, tridecano, tetradecano; preferentemente de puntos de ebullición superiores a $260^{\circ}C$, tales como pentadecano, hexadecano o sus mezclas técnicas con homólogos de punto de ebullición más alto (tipos "Essobayol"^(R) o respectivamente "Shellsol"^(R)), o respectivamente sus mezclas técnicas con las correspondientes parafinas (C_9-C_{25}) de cadena ramificada.

155 Triglicéridos líquidos son, por ejemplo, aceite de colza, aceite de semilla de algodón, aceite de cacahuet y aceite de coco.



Entre las N-alcohol (C_1-C_4)-pirrolidonas, se pre-
fiere la N-metil-pirrolidona, y entre las alcohol (C_1-C_4)-
160 formamidas, la di-n-butil-formamida.

Entre las sales de bajo punto de fusión de ácidos
nafténicos naturales, figura sobre todo el naftenato cálcico
("Soligen" (R)).

Los agentes de penetración citados no posean de por
165 sí ninguna acción emulgente e, incluso cuando no son solubles
en agua, pueden ser incorporados a los polvos aceitosos con-
forme al invento, sin necesidad de agregar un emulgente. Por
"emulgentes" deben entenderse a este particular compuestos ca-
paces de emulsionar los agentes de penetración insolubles en
170 agua, que se reivindican. Entre ellos figuran los agentes em-
pleados usualmente en productos fitosanitarios, tales como
los alcoholes alcohilarílicos polietoxílicos; productos de
condensación del óxido de etileno con alcanoles de cadena lar-
ga, mercaptanos y aminas, ésteres sorbitansebácicos, ésteres
175 polioxietilen-sorbitansebácicos, ésteres polietilanglicol-se-
bácicos, sales amínicas de sulfatos de alcoholes grasos y
sales de sulfonatos de petróleo solubles en aceite. En agen-
tes de penetración hidrosolubles (por ejemplo, N-metil-pirro-
lidona) es naturalmente innecesaria desde luego la adición de
180 emulgentes.

La molienda se lleva a cabo con los molinos emplea-
dos usualmente para una trituration fina, tales como molinos



de espigas, máquinas sopladoras, molinos de chorro de aire o molinos de martillos muy revolucionados.

185

La cantidad de sustrato precisa para la adsorción del agente de penetración depende de su capacidad de absorción, siendo válido para la serie siguiente:

Caolinita < sepiolita < bentonita < kieselgur = tierra de infusorios < ácido silícico sintético.

190

Debe existir al menos tanto agente adsorbente, que el agente de penetración permanezca ligado también durante el proceso de molienda.

195

Por lo general se emplean agente adsorbente (A) y agente de penetración (P) en una relación en peso de $A : P = 1 : 1$ hasta $10 : 1$ con preferencia de $1,5 : 1$ hasta $5 : 1$. Al emplearse el caro, pero muy adsorbente ácido silícico sintético, puede uno quedarse también por debajo de la relación $A : P = 1 : 1$, si bien esto ofrece el peligro de que, según las condiciones de almacenamiento, el polvo aceitoso se aglomere, aparte de que también sufre con ello la aptitud para la molienda. Un exceso de agente adsorbente no es perjudicial.

200

La relación en peso de agente de penetración (P) : sustancia activa (W) oscila entre $P : W = 5 : 100$ hasta $50 : 100$, siendo preferentemente de $10 : 100$ hasta $30 : 100$. Proporciones más altas de agente de penetración son en sí posibles, pero a veces originan embadurnamientos en el proceso de molienda. La parte de sustancia activa en los polvos aceitosos listos

205



asciende en total a aproximadamente 20 a 60 %. En proporciones
altas de sustancia activa, 50 %, es la proporción de agente
210 de penetración inferior a la proporción máxima, de 50 %, de
la sustancia activa.

Además del agente de penetración y del agente de ad-
sorción, los polvos aceitosos conforme al invento contienen
los agentes auxiliares de formulación usuales, tales como agen-
215 tes mojantes, dispersantes, adherentes y, eventualmente, agen-
tes auxiliares de la molienda.

Los agentes mojantes se emplean en estos polvos acei-
tosos de la manera usual, en cantidades de aproximadamente 0,1
a 5 % en peso; los agentes dispersantes, en cantidades de 2 a
220 12 % en peso, y los agentes adherentes, en cantidades de 1 a
5 % en peso.

Como agente auxiliar para la molienda sirve por lo
general el substrato en sí; pueden utilizarse además materia-
les inertes usuales, tales como polvos de creta, harina de
225 cuarzo con contenido de caolinita ("Sillitín^(R)"), silicatos
naturales, clays, así como sales como bicarbonato sódico, sul-
fato sódico, tiosulfato sódico, carbonato sódico y polifosfa-
tos sódicos.

Como agentes mojantes y dispersantes se emplean los
230 que en sí no tienen efecto emulgente. Estas condiciones las
cumplen los agentes mojantes y dispersantes anión-activos, así
como el glicol polipropilénico y el glicol polietilénico (en



calidad de agente mojante).

235 Como agentes mojantes anion-activos se emplean con preferencia: Na-alcoholbenzolsulfonatos, Na-alcoholnaftalinsulfonatos ("Leonil DB^(R)"), sales sódicas de ésteres sulfosuccínicos ("Deceresol DT^(R)"), sulfatos de alcoholes grasos ("Levapon DL^(R)"), la sal sódica del N-metiltaururo ("Hostapon T^(R)"), glicoles polietilénicos así como polipropilénicos hidrosolubles.

240

Como agentes dispersantes anion-activos se emplean por lo general sales de ligninsulfonatos ("tipos "Reax^(R)", "Vanisperse^(R)" y "Marasperse^(R)"), dinaftilmetan-disulfonatos ("Tamol NNO^(R)"), polivinilsulfonatos ("Darvan II y III^(R)"), sales sódicas de los productos de policondensación del ácido oxinaftalinsulfónico con formaldehído y metacresol (agente "Dispersantes SS", así como sulfito sódico.

245

Como agentes adherentes se emplean por lo general: Resinas naturales o sintéticas, alcoholes polivinílicos, ceras vegetales y animales, albúminas, dextrina, goma arábiga.

250

Las fórmulas de polvos aceitosos conforme al invento ofrecen toda una serie de ventajas frente a los agentes tradicionales. Como la eficacia del BCM depende de su distribución, es decir, del tamaño de grano (compárese la patente británica nº 1.190.614), es por lo general deseable moler lo más finamente posible las sustancias activas fungicidas empleadas conforme al invento. En la patente británica nº 1.190.614 se describe

255



260 detalladamente, por ejemplo, la obtención de preparados de
bencimidazolcarbamato con un tamaño de partícula de las sus-
tancias activas de $< 5 \mu$, así como las ventajas de tales pre-
parados. Ahora bien, tales grados de finura únicamente se pue-
den obtener por lo general en fórmulas de polvos mediante re-
petidas moliendas, con lo que se encarece su obtención. A la
mejorada eficacia fungicida de tamaños pequeños de partículas
265 se oponen además inconvenientes técnicos de aplicación: La ap-
titud para la suspensión de los polvos secos decrece fuertemen-
te como consecuencia de las fuerzas de atracción de van der
Waal, de modo que se producen formaciones de aglomerados en la
preparación de caldos rociables.

270 En los polvos aceitosos conforme al invento no es
precisa una molienda finísima hasta tamaños de grano inferior
res a 5μ , sino que bastan finuras medias de grano de entre
5 y 30μ , tales como se pueden alcanzar en una sola operación
con los molinos usuales, empleados para trituración fina. En
275 estos grados de finura ofrecen los polvos aceitosos conforme
al invento significativamente mejores propiedades sistemáticas
y curativas, que las fórmulas conocidas de polvos rociables a
base de 2-bencimidazolcarbamatos.

280 Otra ventaja es la ausencia de emulgentes, con lo que
disminuye el peligro de efectos secundarios fitotóxicos. A pe-
sar de la falta de emulgentes, no se produce una floculación



285 en la preparación de caldos rociables a base de polvos rocia-
bles conforme al invento, mientras que los polvos rociables
tradicionales de bencimidazolcarbamatos forman copos si no
se les agregan emulgentes. Es sorprendente que los polvos
aceitosos conforme al invento se puedan emulsionar sin difi-
cultad en agua, a pesar de la ausencia de emulgentes.

Ejemplo 1

290 En una mezcladora rápida se vierten 4 kg. de ácido
silícico ("Wessalon S^(R)") y, a un número de revoluciones de
100 r.p.m., se agregan en el transcurso de 5 minutos 4 kg de
diisooctilftalato, y se mezcla durante 30 minutos. A conti-
295 nuación se agregan 5 kg de éster metílico del ácido bencimi-
dazol-2-carbámico, 0,5 kg de sodio dinaftilmetandisulfónico
("Tamol HNO^(R)"), 0,1 kg. de poliacetato de vinilo parcial-
mente saponificado ("Mowiol 70-88^(R)"), 0,2 kg. de sodio N-
oleilmetiltaurídico ("Hostapon T^(R)"), así como 0,2 kg de ad-
300 sorbato de glicol polipropilénico (MG~750) sobre ácido silí-
cico sintético ("Wessalon S^(R)"), mezclándose todo durante
10 minutos. La mezcla total se muele en un molino de espigas
o una máquina sopladora, a un elevado número de revoluciones.
La capacidad total de flotación de los polvos rociables es
de 79 % y, después de un test de almacenamiento de 14 días,
305 bajo una presión de 25 g/cm² (test CIPAC), y a 54°C, de 76%.

Ejemplo 2

En una mezcladora muy revolucionada se vierten 2 kg



de ácido silícico ("Wessalon^(R)S"), se agregan a un número de revoluciones de 100 r.p.m. 2 kg de diisooctilftalato en el
310 transcurso de 5 minutos, y se mezcla durante 30 minutos (mezcla A). Una mezcla a base de 5 kg de éster metílico del ácido bencimidazol-2-carbámico, 1,7 kg de ácido silícico ("Wessalon^(R)S"), 0,5 kg de sodio dinaftilmetandisulfónico ("Tamol^(R)NNO") y 0,2 kg de poliacetato de vinilo parcialmente saponificado ("Mowiol^(R)70/86"), 0,2 kg. de glicol polipropilénico,
315 se muele al número máximo de revoluciones (mezcla B). La finura del polvo obtenido se corresponde con la del polvo de acuerdo con el ejemplo 1.

Se entremezclan B y A en una mezcladora rápida o
320 en un molino de crucetas de percusión poco revolucionado, obteniéndose un polvo rociable, que posee la misma capacidad de suspensión y la misma finura que el obtenido conforme al ejemplo 1.

En los ejemplos siguientes (véase tabla I, preparados 1 - 15) se obtienen los polvos rociables de manera análoga a los ejemplos 1 y 2. A este particular se procede exclusivamente a calentar a aproximadamente 60 - 80° C líquidos viscosos, antes de la adsorción, siendo adsorbidos sobre ácido silícico, licuados de este modo.

330 Examen de la eficacia biológica

Ejemplo I

Esquejes de manzano, en el período de 4 hojas, fueron



335 infectadas fuertemente con conidiso de la escarificación de la manzana ("Fusicladium dendriticum"), y se colocaron en una cámara climatizada, en la que reinaba una temperatura de 20° C y había una humedad relativa del aire de 100 %. Al cabo de 2 días se llevaron las plantas infectadas a un invernadero, en el que se había ajustado una temperatura de 18° C y una humedad relativa del aire de 90 a 95 %.

340 Al cabo de un tiempo de infección de 6 días, en el que germinan los conidios y pudieron penetrar en el interior de las hojas de las plantas, se trataron las plantas con suspensiones acuosas de los preparados enumerados en la tabla I. Las concentraciones de aplicación ascendieron en cada caso a 400, 200, 100 y 50 mg de sustancia activa por cada litro de caldo pulverizable. Como agente de comparación sirvió un preparado a base de éster metílico del ácido bencimidazol-2-carbámico (BCM) en formulación normal de polvo rociable.

350 Después de reseco al recubrimiento de sustancia activa, se devolvieron las plantas al invernadero, y al cabo de un tiempo de incubación de 21 días, se analizaron con respecto al ataque de escarificación. El grado de ataque fué expresado en % de superficie de hoja atacada, con relación a las plantas de control infectadas, sin tratar.

355 Ejemplo II

Plantas de tomate de la clase "Bonner Beste" fueron infectadas en estado crecido del período de 3 hojas con conid-



360 dios del agente de la enfermedad de las manchas pardas del
tomate ("Cladosporium fulvum"), depositándose después en una
cámara climatizada que tenía una temperatura de 25º C y una
humedad relativa del aire de 100%. Al cabo de 24 horas se tras-
ladaron las plantas a un invernadero, que poseía una tempera-
tura de 25º C y una humedad relativa del aire de 90 a 95 %.

365 Al cabo de un tiempo de infección de 6 días, las
plantas fueron tratadas con suspensiones acuosas de los pre-
parados citados en la tabla I y del agente de comparación. Las
concentraciones de aplicación ascendieron en cada caso a 250,
125 y 60 mg de sustancia activa por litro de caldo pulveriza-
ble.

370 Después de resaca el recubrimiento de sustancia ac-
tiva, se devolvieron las plantas al invernadero. Al cabo de
un tiempo de incubación de 21 días, se analizaron las plantas
en cuanto a manchas pardas. La estimación del grado de ataque
se llevó a cabo a ojo, y ha sido reflejado en la tabla III en
375 de superficie de hoja atacada, en comparación con plantas in-
fectadas, no tratadas.

Ejemplo III

380 Plantas de pepino, en el periodo de dos hojas y des-
pués de retiradas las hojas cotiledóneas, fueron tratadas con
suspensiones acuosas de los preparados citados en la tabla I
y del agente de comparación, con ayuda de un micro-aplicador
y de modo que tan solo la cara inferior de las hojas recibió



385 un recubrimiento de sustancia activa. La cara superior de las
hojas y el suelo se recubrieron con papel filtro, de modo que
la sustancia activa no pudo llegar a otras partes de las plan-
tas. Las concentraciones de aplicación ascendieron en cada ca-
so a 500, 250 y 125 mg de sustancia activa por litro de caldo
pulverizable.

390 Después de reseco el recubrimiento de sustancia ac-
tiva, se infectaron las plantas fuertemente con conidios del
oídio del pepino ("Erysiphe cichoracearum"), en la cara supe-
rior de las hojas, y a continuación se colocaron en un inver-
nadero con una temperatura de 22 - 23º C y una humedad rela-
tiva del aire de 80 a 90 %.

395 Al cabo de un tiempo de incubación de 14 días, las
plantas fueron analizadas en cuanto al ataque del oídio del
pepino. El grado de ataque se determinó a ojo y ha sido expre-
sada en % de superficie de hoja atacada, en comparación con
plantas infectadas, sin tratar. La tabla IV refleja el resul-
tado del ensayo. De él se desprende que la sustancia activa
400 BCM, en la formulación normal de polvo rociable, penetra tan
solo muy lentamente y en medida pequeña en la hoja, y que por
consiguiente no puede prácticamente evitarse el ataque del
oídio del pepino, que comienza por la parte de arriba. Los
405 preparados reivindicados muestran por el contrario una acción
sistémica muy buena.



Obtención del agente de comparación (BCM)

En un molino de espigas se muele finamente, al número más alto de revoluciones, una mezcla consistente en:

- 410 60 % en peso de éster metílico del ácido bencimidazol-carbámico (BCM),
- 30 % en peso de ácido silícico (Wessalon S),
- 5 % en peso de sodio ligninsulfónico (pez de celulosa),
- 2 % en peso de "Leonil DB" (sodio dibutilnaftalinsulfónico),
- 415 2 % en peso de "Mowiol 70/88", y
- 1 % en peso de glicol polipropilénico.

El grado de finura del polvo obtenido se corresponde con el del producto obtenido conforme al ejemplo 1. La capacidad total de flotación de la formulación es superior a 90 %.

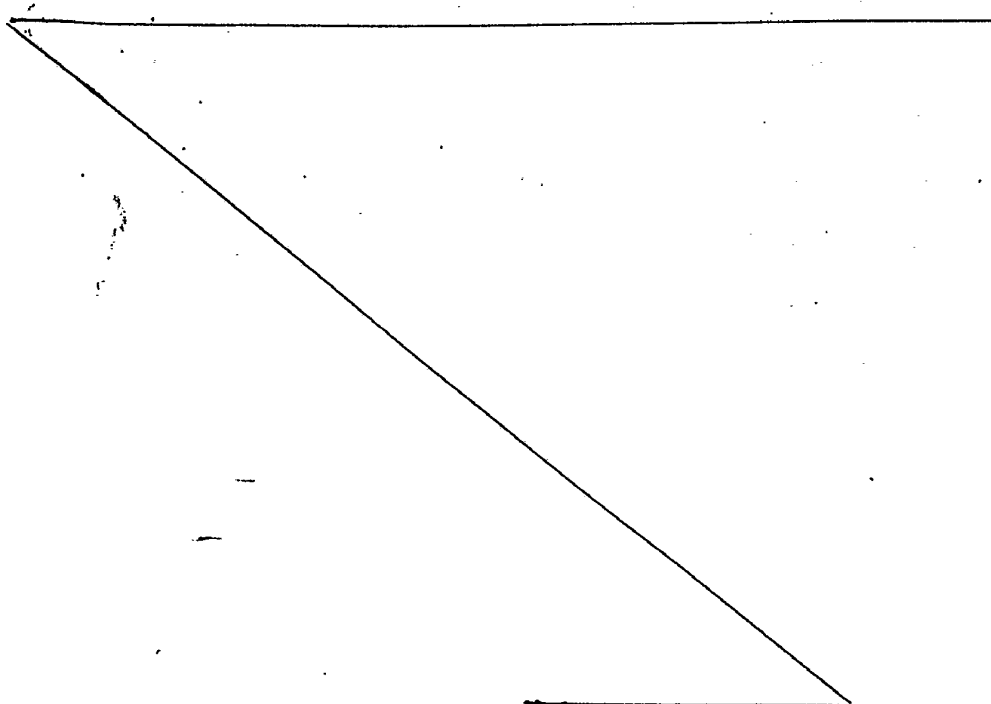


Tabla I - Clasificación de los compuestos reivindicados, en % en peso

| Prepara- do No | BCM | Aditivo | Acido al- lítico | Tamol NNO | Leonil DB | Hosta pon | Mowiol 30/88 | Mowiol 70/88 | Glicol poliprog pilenico. |
|-------------------|-----|---|---------------------|--------------|--------------|--------------|-----------------|-----------------|------------------------------|
| 1 | 50 | 20 dioctoilftalato | 21 | 5 | 2 | - | - | 1 | 1 |
| 2 | 50 | 10 dioctoilftalato | 28 | 5 | 2 | - | 2 | 2 | 1 |
| 3 | 50 | 5 dioctoilftalato | 32 | 5 | 2 | 2 | 2 | 2 | - |
| 4 | 50 | 10 dibutilftalato | 28,5 | 5 | 1 | 1 | 1,5 | 2 | 1 |
| 5 | 50 | 20 n-alcoholes(C ₁₂ -C ₁₈) | 21 | 5 | - | 2 | - | 1 | 1 |
| 6 | 50 | 10 aceite de parafina | 30 | 5 | 2 | - | - | 2 | 1 |
| 7 | 50 | 20 di-n-butilformamida | 21 | 5 | - | 2 | - | 1 | 1 |
| 8 | 50 | 14 n-dodecilbenzeno | 19 | 5 | 2 | 5 | 2 | 2 | 1 |
| 9 | 50 | 14 n-metilpirrolidona | 19 | 5 | 2 | 5 | 2 | 2 | 1 |
| 10 | 50 | 10 éster metílico del ácido salicílico | 23 | 5 | 2 | 5 | 2 | 2 | 1 |
| 11 | 50 | 5 naftenato cálcico | 35 | 5 | - | 2 | 2 | 2 | 1 |
| 12 | 50 | 10 éster laurilglicé- dico | 23 | 5 | 2 | 5 | 2 | 2 | 1 |



Eficacia biológica de los polvos rociados en la tabla I

Tabla II

Tabla III

Tabla IV

| Preparación No | % de superficie de hojas atacada por Fusicladium, en mg. de sustancia activa por litro de caldo pulverizable. | | | | | % de superficie de hojas atacada por Cladosporium, en mg. de sustancia activa por litro de caldo pulverizable | | | | | % de superficie de hojas atacada por oídio de pino, en mg. de sustancia activa por litro de caldo pulverizable | | |
|-------------------------|---|-----|-----|-----|--|---|-----|-----|--|-----|--|-----|-----|
| | 400 | 200 | 100 | 50 | | 250 | 125 | 60 | | | 500 | 250 | 125 |
| 440 | 0 | 0 | 10 | 15 | | 0 | 0 | 8 | | 0 | 0 | 0 | 8 |
| | 0 | 0 | 10 | 18 | | 0 | 0 | 12 | | 0 | 0 | 0 | 10 |
| 445 | 0 | 0 | 5 | 18 | | 0 | 0 | 5 | | 0 | 0 | 0 | 10 |
| | 0 | 0 | 10 | 15 | | 0 | 0 | 8 | | 0 | 0 | 0 | 10 |
| | 0 | 0 | 10 | 15 | | 0 | 0 | 10 | | 0 | 0 | 0 | 10 |
| | 0 | 0 | 8 | 15 | | 0 | 0 | 10 | | 0 | 0 | 0 | 10 |
| | 0 | 0 | 12 | 18 | | 0 | 0 | 15 | | 0 | 0 | 0 | 8 |
| 450 | 0 | 0 | 12 | 18 | | 0 | 0 | 10 | | 0 | 0 | 0 | 10 |
| | 0 | 0 | 15 | 20 | | 0 | 0 | 10 | | 0 | 0 | 0 | 10 |
| | 0 | 0 | 15 | 20 | | 0 | 0 | 8 | | 0 | 0 | 0 | 12 |
| | 0 | 0 | 10 | 15 | | 0 | 0 | 8 | | 0 | 0 | 0 | 10 |
| 455 | 0 | 0 | 8 | 15 | | 0 | 0 | 5 | | 0 | 0 | 0 | 8 |
| Agente con paratívo BCP | 18 | 25 | 38 | 54 | | 5 | 15 | 30 | | 35 | 60 | 100 | 100 |
| Plantas no tratadas | 100 | 100 | 100 | 100 | | 100 | 100 | 100 | | 100 | 100 | 100 | 100 |



1974

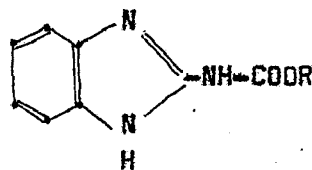


1974

REIVINDICACIONES

460 1). Procedimiento para la obtención de agentes fungicidas en forma de polvos humectables, con contenido, en calidad de sus tancia activa, de un compuesto de la fórmula I

465



en la que R significa alcoholo (C_1-C_4), además de agentes mo-
jantes y dispersantes no emulsionantes, así como agentes adha-
rentes y, eventualmente, agentes auxiliares de la molienda,
470 caracterizado porque

475

a) un substrato inorgánico adsorbente, usual para el empleo en
productos fitosanitarios, se mezcla íntimamente con alcoholes
(C_6-C_8), ésteres líquidos de monoalcoholes (C_7-C_{12}) con ácidos
480 carboxílicos (C_2-C_{12}) (conteniendo los ésteres al menos 8 áto-
mos de carbono, y, si se trata de ésteres de ácidos monobásicos,
a lo sumo 12, y en ésteres de ácidos bibásicos, a lo sumo 32
átomos de carbono), ésteres alifáticos o alifáticos-aromáticos,
líquidos o fundentes por debajo de 50° C, parafinas (C_9-C_{25})
de cadena recta o ramificada, triglicéridos líquidos, N-alcohol
485 formamidas (C_1-C_4), N-alcoholpirrolidonas (C_1-C_4) y/o sales de
bajo punto de fusión de ácidos nafténicos naturales, en calidad
de agentes de penetración y en una proporción en peso de 1 : 1,
hasta 10 : 1, y porque el polvo seco obtenido, junto con un com



1974

- 485 puesto de la fórmula I, así como bajo adición de agentes mo-
jantes y dispersantes, no emulsionantes, agentes adherentes y,
eventualmente, agentes auxiliares de la molienda, en calidad
de agente auxiliar de formulación, se muele al tamaño de par-
tícula deseado, en una proporción en peso de agente de pene-
tración: sustancia activa = 5:100 hasta 50:100, o porque
490 b) por lo pronto se muele la sustancia activa bajo adición de
los agentes auxiliares de formulación citados más arriba, y
este producto se agrega, en las relaciones cuantitativas cita-
das, en un adsorbato pulverulento de un agente de penetración
en un sustrato conforme a a),
495 2). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1), caracte-
rizado porque la sustancia activa es éster metílico del ácido
2-bencimidazolcarbámico.
3). Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1) y 2),
caracterizado porque, como agente de penetración, se emplean
500 diésteres del ácido ftálico con alcoholes (C₁-C₁₂) alifáticos
o alicíclicos saturados.
4). Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1) a 3),
caracterizado porque, como sustrato adsorbente, se emplean
tierra de infusorios, kieselgur, sepiolitas, bentonitas, caoli-
505 nas, polvo de carbón o ácido silícico sintético adsorbente.
5). Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1) a 4),
caracterizado porque, como agente mojante, se emplean Na-alco-
hilbencenosulfonatos, Na-alcoholnaftalinsulfonatos, Na-ésteres



- 510 sulfosuccínicos, sulfatos de alcoholes grasos, sodio N-metil-
taurúrico, glicol polietilánico o glicol polipropilénico.
- 6). Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1) a 4),
caracterizado porque, como agente dispersante, se emplean sa-
les de ligninsulfonatos, Na-dinaftilmetan-disulfonatos, poli-
vinilsulfonatos, sales sódicas de los productos de la conden-
515 sación de ácido oxinaftalinsulfónico con formaldehído y meta-
cresol o sulfito sódico.
- 7). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1), carac-
terizado porque el agente adsorbente y el agente de penetración
se entremezclan en una relación en peso de 1,5:1 hasta 5:1.
- 520 8). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1), carac-
terizado porque el agente de penetración y la sustancia acti-
va están entre sí en una relación en peso de 10 : 100 hasta
40:100.
- 9). Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones anteriores,
525 caracterizado porque contiene ligados por adsorción alcanoles
(C₆-C₈), ésteres líquidos de monoalcoholes (C₁-C₁₂) con ácidos
carboxílicos (C₂-C₁₂) (conteniendo los ésteres al menos 8 áto-
mos de carbono y, si se trata de ésteres de ácidos monobásicos,
a lo sumo 12, y en ésteres de ácidos bibásicos, a lo sumo 32
530 átomos de carbono), ésteres alifáticos o alifáticos-aromáticos,
líquidos o fundantes por debajo de 50°C, parafinas (C₉-C₂₅) de
cadena recta o ramificada, triglicéridos líquidos, N-alcoholil-
formamidas (C₁-C₄), N-alcoholpirrolidonas (C₁-C₄) y/o sales de



535 bajo punto de fusión de ácidos nafténicos naturales, en un sub-
trato inorgánica adsorbente del grupo constituido por tierra
de infusorios, kieselgur, sepiolitas, bantonitas, caolinas,
polvo de carbón o ácido silícico sintético adsorbente, en una
relación en peso de 1:1 hasta 1:10.

10). " PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE AGENTES FUNGICIDAS"

540

Esta Memoria consta de 24 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 10 de julio de 1974