



ESPAÑA

(19) ES	(11) NUMERO 463.316	(10) AI
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 18.10.77	

20 OCT. 1978

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con los artículos 1 y 2 de la Ley de Patentes de invención y según el contenido de la Memoria adjunta.

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO 76 31340	19.10.76	FRANCIA

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(61) CLASIFICACION INTERNACIONAL C07D/A01N	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	---	--

(64) TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UNA FORMULACION CONCENTRADA DE CARBENDAZIM SOLUBILIZADO EN AGUA.

(71) SOLICITANTE (S)

SANDOZ, A.G.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Basilea, Suiza.

(72) INVENTOR (ES)

Jean-Paul Dujardin., Philippe Dutruel

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

La presente invención tiene por objeto nuevas composiciones fungicidas, su preparación y su aplicación, para combatir las enfermedades criptogámicas de las plantas vivas.

5 El bencimidazol-2-carbamato de metilo, cuya denominación internacional es carbendazim, es un fungicida sistémico con acción preventiva y curativa utilizado para combatir ciertas enfermedades criptogámicas de las plantas, en particular las manchas mosqueadas de los árboles frutales, el botrytis de la vid, la glospeda-verso, las fuseriosis, las septoriosis, el oidium y los tizones de los cereales. Para combatir las enfermedades criptogámicas de las plantas, se pulveriza sobre estas un caldo obtenido diluyendo en agua el carbendazim previamente formulado para su puesta en suspensión. No obstante, la materia activa que esta en suspensión, no es absorbida inmediatamente en su totalidad por la planta y a menudo son necesarias varias repreticiones del tratamiento cuando las condiciones climatológicas desfavorables han seguido a la pulverización del producto, tales como tormentas y fuertes lluvias. Por otra parte, cuando se trata de plantas leñosas tales como árboles ornamentales o forestales, las pulverizaciones del follaje y de las ramas se revelan insuficientes para luchar eficazmente contra las enfermedades criptogámicas internas, por ejemplo vasculares. En este último caso, es preferible inyectar directamente la materia activa en las raíces o las partes aéreas de los árboles con el fin de obtener una acción eficaz del producto. No obstante, los productos del comercio no dan entera satisfacción, dado que el carbendazim es insoluble en agua y que se emplea en forma de una suspensión acuosa; el producto no es pues vehiculado bajo una forma soluble en la savia de las plantas y no puede actuar de forma óptima. La solicitante ha encontrado ahora que

10

15

20

25

30

era posible evitar estos inconvenientes y luchar más eficazmente contra las enfermedades criptogámicas de las plantas, utilizando nuevas formulaciones concentradas de carbendazim solubilizado en agua.

5 La presente invención se refiere pues a una nueva formulación concentrada de carbendazim solubilizado en agua, caracterizada porque contiene carbendazim, un ácido mineral fuerte en forma de una solución acuosa concentrada y agua.

10 Como ácido mineral fuerte, se pueden considerar el ácido clorhídrico, el ácido sulfúrico y el ácido nítrico, preferentemente el ácido clorhídrico. En las formulaciones concentradas de la invención, la relación ponderal entre el carbendazim y el ácido mineral fuerte está comprendida entre 0,5:1 y 1,5:1; preferentemente es del orden de 1,2=1.

15 Una formulación tipo según la invención contiene, por cada 100 partes en peso de formulación, de 2,5 a 6 partes en peso de carbendazim, preferentemente 5 partes en peso de carbendazim, y 3,8 a 6 partes en peso de ácido mineral fuerte, preferentemente 5,5 partes de ácido clorhídrico, siendo el resto
20 constituido por agua.

 Tal formulación concentrada de carbendazim solubilizado en agua, puede ser utilizada tal cual o tras una pequeña dilución con agua para combatir las enfermedades criptogámicas de los vegetales, tales como las plantas anuales o perennes.
25 Esta formulación concentrada es particularmente apropiada para ser inyectada tal cual en las plantas leñosas con vistas a combatir las enfermedades fúngicas de estas plantas, en particular las enfermedades internas del tipo vascular.

 Se distingue en particular por una actividad fungicida superior a la de los productos del comercio. Por otra
30

parte, estas formulaciones concentradas son de una manipulación y de un empleo fáciles al mismo tiempo que presentan el mínimo de riesgos para el utilizador, y pueden conservarse durante mucho tiempo a temperatura ambiente sin que se produzca una precipitación de la materia activa.

Según otra variante, las formulaciones concentradas de la invención descritas anteriormente contienen además un agente dispersante tensio-activo o una mezcla de un agente dispersante y de un agente tensio-activo.

Las formulaciones concentradas de la invención, que contienen tales adyuvantes, permiten una dilución mayor en agua. En efecto, no se puede solubilizar en agua más que aproximadamente 50 g/litro de carbendazim por ejemplo por medio del ácido clorhídrico. Cuando se diluye tal solución ácida, el pH aumenta y el producto precipita en forma de cristales con la consecuencia de una disminución de la actividad de la formulación y un obstáculo para la aplicación por medio de aparatos usuales de pulverización. Por el contrario, cuando se diluye tal formulación concentrada que contiene un agente dispersante tensio-activo o una mezcla de un agente dispersante y de un agente tensio-activo, el producto se insolubiliza en forma de una nube de partículas muy finas que permanecen en suspensión en el seno de la formulación con un equilibrio soluble/insoluble de carbendazim.

Como agente dispersante, tensio-activo y dispersante tensio-activo, se pueden considerar productos aniónicos, anfóteros o no iónicos. Ventajosamente se utiliza un agente dispersante tensio-activo, por ejemplo no iónicos, preferentemente el producto de condensación de varias moléculas de óxido de etileno sobre un aceite vegetal, tal como el producto denominado

Tensiofix D 120 y comercializado por la sociedad Tensia France S.A. La cantidad de tal adyuvante puede representar entre 2 y 8 partes en peso por cada 100 partes en peso de la formulación. Una formulación concentrada según la invención puede tener por ejemplo la composición siguiente:

Carbendazim	5 partes en peso
Acido clorhídrico concentrado	5,5 partes en peso
Agente dispersante tensio-activo	3 partes en peso
Agua q.s.p.	100 partes en peso

Las formulaciones concentradas de carbendazim solubilizado en agua y que contienen un adyuvante tal como el definido anteriormente presentan, además de las ventajas mencionadas a propósito de las formulaciones sin adyuvantes, la de poder ser diluidas con agua sin formación de cristales a pH más elevados, lo que permite preparar cantidades suficientes de caldo para efectuar fácilmente pulverizaciones según los modos más diversos.

En las formulaciones de la invención, el carbendazim puede estar asociado a otros productos pesticidas que pertenezcan a la misma clase química que el carbendazim o a clases químicas diferentes. Como ejemplos de tales sustancias pesticidas se pueden citar los agentes fungicidas, bactericidas, insecticidas, nematocidas, acaricidas o repelentes para roedores, moluscos y pájaros. El carbendazim puede estar asociado también a agentes reguladores del crecimiento de las plantas, con correctores nutricionales y/o con cualquier sustancia susceptible de mejorar la calidad y la productividad de la madera, de las flores, de los frutos y del follaje.

Según una variante preferida, las formulaciones concentradas de la invención contienen carbendazim en asocia-

ción con urea.

De una manera general, la cantidad de urea presente en estas formulaciones está comprendida entre 1 y 20%, preferentemente entre 5 y 10%, en particular 8%. La relación ponderal entre el carbendazim y la urea está comprendida entre 1:0,4 y 1:3,3, preferentemente entre 1:1 y 1:2, ventajosamente es de 1:1,6. A título de ejemplo, una formulación en la que el carbendazim está asociado a la urea contiene, por cada 100 partes en peso de formulación, de 2,5 a 6 partes en peso de carbendazim preferentemente 5 partes en peso de carbendazim, 4,2 partes en peso de ácido mineral fuerte, preferentemente el ácido clorhídrico, y de 5 a 10 partes en peso de urea, en particular 8 partes en peso de urea, estando constituido el resto por agua. Eventualmente, las formulaciones pueden contener de 2 a 8 partes en peso, ventajosamente 3 partes en peso, de un agente dispersante tensio-activo o de una mezcla de un agente dispersante y de un agente tensio-activo.

Las formulaciones concentradas de carbendazim solubilizado en las que el carbendazim está asociado a la urea, son particularmente preferidas. En efecto, además de su actividad fungicida mejorada, estas formulaciones permiten, merced a la urea que actúa como corrector nutricional, aportar a los vegetales enfermos el nitrógeno que les es necesario y aumentar así su propia resistencia. Por otra parte, la presencia de urea permite tener una concentración más elevada en carbendazim solubilizado pueden ir hasta 60 g/litro y obtener por ello una actividad fungicida más elevada. Las formulaciones en las que el carbendazim está asociado a la urea, poseen además un punto de congelación netamente reducido, lo que les confiere una buena estabilidad al almacenamiento a baja temperatura sin cristali-

lización de la materia activa.

La invención comprende igualmente un procedimiento de preparación de nuevas formulaciones concentradas de carbendazim, procedimiento según el cual se solubiliza el carbendazim por medio de un ácido mineral fuerte en forma de una solución acuosa concentrada, se diluye con agua la solución acuosa ácida del carbendazim así obtenida, eventualmente en presencia de un agente dispersante tensio-activo o de una mezcla de un agente dispersante y de un agente tensio-activo y, en caso dado, se agrega urea, estando comprendida la relación ponderal entre el carbendazim y el ácido mineral fuerte entre 0,5:1 y 1,5:1 y la relación ponderal entre el carbendazim y la urea entre 1:0,4 y 1:3,3.

Ventajosamente, se utiliza el carbendazim y el ácido mineral fuerte en una relación ponderal de 1,2:1. Como se ha indicado anteriormente, el ácido fuerte puede ser el ácido clorhídrico, el ácido sulfúrico o el ácido nítrico, preferentemente el ácido clorhídrico. Por cada 100 partes en peso de formulación se utilizan ventajosamente de 4,2 a 5,5 partes en peso de ácido mineral fuerte en forma de una solución acuosa concentrada, preferentemente el ácido clorhídrico y de 2,5 a 6 partes en peso de carbendazim, preferentemente 5 partes en peso de carbendazim, estando constituido el resto por agua, que contiene eventualmente de 2 a 8 partes en peso de un agente dispersante tensio-activo o de una mezcla de un agente dispersante y de un agente tensio-activo, preferentemente 3 partes en peso de un agente dispersante tensio-activo. En caso dado, se puede agregar de 5 a 10 partes en peso de urea, preferentemente 8 partes en peso de urea.

Según un modo de ejecución preferido del procedi-

miento de la invención se diluyen 5,5 partes en peso de ácido clorhídrico, en forma de una solución acuosa concentrada, en 60 partes en peso del agua necesaria para la dilución y se agregan, bajo agitación y eventualmente con ligero calentamiento, 5,6 partes en peso de carbendazim en forma de un polvo del comercio al 90% de carbendazim. Se continua agitando hasta la disolución total, se deja refrigerar la solución así obtenida y se la diluye con 30 partes de agua, eventualmente en presencia de 3 partes en peso de un agente dispersante tensio-activo.

Según la invención, para preparar las formulaciones en las que el carbendazim está asociado a la urea, se diluyen 4,2 partes en peso de ácido clorhídrico en 50 partes en peso del agua necesaria para la dilución y se agregan, bajo agitación a eventualmente calentando ligeramente por ejemplo aproximadamente a 50°, 5,6 partes en peso de carbendazim en forma de un polvo del comercio al 90% de carbendazim. Se continua agitando hasta la disolución total, se deja refrigerar la solución así obtenida, se la diluye con 36 partes de agua y se agregan 8 partes en peso de urea.

Los ejemplos siguientes ilustran la presente invención sin limitar en modo alguno al alcance de la misma. Las temperaturas están indicadas en grados centígrados.

EJEMPLO 1

Se diluyen 55 g de ácido clorhídrico concentrado en 600 ml de agua, se añaden bajo agitación 56 g de carbendazim del comercio al 90% y, al mismo tiempo que se calienta ligeramente, se continua agitando hasta disolución completa. La solución así obtenida se diluye a continuación con agua hasta 1 litro. Se obtiene de este modo una solución acuosa de carbendazim solubilizado que tiene un pH de 0,7. Esta formulación puede ser

utilizada tal cual para combatir las enfermedades criptogámicas de los vegetales, en particular las plantas anuales o perennes, bien por aplicación externa, por ejemplo por pulverización, etc. en los límites de dilución fijados, bien por inyección en el vegetal. Esta formulación es particularmente apropiada para el tratamiento de las enfermedades fúngicas de las plantas leñosas, por inyección en las raíces, el tronco, la madera o la cepa.

EJEMPLO 2

Se diluyen 55 g de ácido clorhídrico concentrado en 600 ml de agua, y al mismo tiempo que se calienta ligeramente, se agrega bajo agitación 56 g de carbendazim del comercio al 90%. Se continua agitando hasta disolución completa, se deja refrigerar y se agrega una mezcla de 320 g de agua y de 30g de un dispersante tensio-activo obtenido por condensación de varias moléculas de óxido de etileno sobre un aceite vegetal y comercializado por la sociedad Tensia-France, S.A. bajo la denominación Tensiofix D 120.

La solución así obtenida puede ser diluida con agua. Se ha representado en la tabla siguiente, en función del pH, el grado de solubilidad del carbendazim en el agua, obtenida diluyendo 1 litro de esta formulación concentrada con diferentes volúmenes de agua. Según los resultados obtenidos, se puede constatar que a pH 2,9 se tienen 100 veces más carbendazim soluble tras dilución de la formulación concentrada de la invención y 42 veces más a pH 3,1 que con una formulación de carbendazim del comercio.

T A B L A

Concentrado de partida	1 litro de concentrado del ejemplo 2 a					50 g/litro de carbendazim		100 g de carbendazim del comercio al 50% (50 g de materia activa)
	-	33 litros	40 litros	50 litros	66 litros	100 litros	100 litros	
Caldo	-							
pH	0,7	2,9	3,0	3,1	3,3	5,2	8,2	
Total en g de carbendazim soluble	50 (100%)	33 (66%)	29 (58%)	21 (42%)	12 (24%)	1 (2%)*	1 (2%)*	
Total en g/litro de carbendazim soluble	50	1,0	0,73	0,42	0,18	0,01*	0,01*	
Cantidad en g de carbendazim precipitado	0	17 (34%)	21 (42%)	29 (58%)	38 (76%)	49 (98%)	49 (98%)	
Cantidad en g/litro de carbendazim precipitado	0	0,5	0,52	0,58	0,57	0,49	0,49	

* Constante de solubilidad del carbendazim

T A B L A

Concentrado de partida:	1 litro de concentrado del ejemplo 2 a				50 g/li.
Caldo	-	33 litros	40 litros	50 litros	66 li.
pH	0,7	2,9	3,0	3,1	3,3
Total en g de carbendazim soluble	50 (100%)	33 (66%)	29 (58%)	21 (42%)	13 (24%)
Total en g/litro de carbendazim soluble	50	1,0	0,73	0,42	0,1
Cantidad en g de carbendazim precipitado	0	17 (34%)	21 (42%)	29 (58%)	53 (76%)
Cantidad en g/litro de carbendazim precipitado	0	0,5	0,52	0,58	0,57

* Constante de solubilidad del carbendazim

50 g/litro de carbendazim		100 g de carbendazim del comercio al 50% (50 g de materia activa)
66 litros	100 litros	100 litros
3,3	5,2	8,2

12 (24%)	1 (2%) [≠]	1 (2%) [≠]
0,18	0,01 [≠]	0,01 ^{X-}
38 (76%)	49 (98%)	49 (98%)
0,57	0,49	0,49

EJEMPLO 3

Se diluyen 42 g de ácido clorhídrico concentrado en 50⁰ ml de agua, se añaden bajo agitación 56 g de carbendazim del comercio al 90%, y, al mismo tiempo que se calienta a aproximadamente 50^o, se continúa agitando hasta disolución completa. La solución así obtenida se diluye con agua hasta 1 litro. A esta solución se agregan bajo agitación a continuación 80 g de urea y después se filtra. Se obtiene de este modo una solución acuosa de carbendazim solubilizado que tiene un pH de 1,5; d = 1,039. Se obtiene de este modo una formulación que se puede utilizar tal cual para combatir las enfermedades criptogámicas de los vegetales, en particular las plantas anuales o perennes. Esta formulación es particularmente apropiada para el tratamiento de las enfermedades fungicas de las plantas leñosas por inyección en las raíces, el tronco, la madera o la cepa.

Las formulaciones de la invención se distinguen por una actividad fungicida mejorada. Pueden ser utilizadas para combatir las enfermedades criptogámicas de los vegetales, en particular las plantas anuales o perennes, por aplicaciones externas o inyecciones en el vegetal. Las plantas que pueden ser tratadas con las formulaciones de la invención son por ejemplo las plantas leñosas tales como la vid, árboles frutales, árboles ornamentales y árboles forestales, las plantas herbáceas tales como cultivos forestales, de campo abierto, hortalizas, etc... y las criptogamas tales como los champiñones de plantario.

Las formulaciones concentradas de la invención poseen una eficacia de contacto y una sistemia considerablemente mayores que permiten utilizarlas en particular para combatir las enfermedades fúngicas de las plantas tales como el botrytis

de la vid, y más particularmente las enfermedades vasculares de las plantas, tales como las enfermedades fúngicas del olmo y del plátano provocadas por *Ceratocystis ulmi* y *Ceratocystis fimbriata platani*, y las enfermedades fúngicas del clavel del tipo verticiliosis y fusariosis.

5

El tratamiento de los vegetales por medio de las formulaciones de la invención se efectúa según los métodos conocidos por medio de aparatos usuales.

Para combatir las enfermedades criptogámicas de los vegetales, las dosis de empleo de las formulaciones de la invención varían según la enfermedad a tratar y la planta considerada. De una manera general, las dosis a utilizar corresponden a las prescritas en la práctica para el carbendazim del comercio. No obstante, las dosis recomendadas de materia activa para combatir una enfermedad fúngica determinada es una especie de planta determinada, deberán ser consideradas como dosis máxima, dada la actividad fungicida mejorada de las formulaciones solubles de la invención. Para el tratamiento por inyección de las enfermedades criptogámicas internas, en particular vasculares, de los vegetales leñosos tales como los árboles, se inyectara por ejemplo directamente en las raíces o el tronco de un árbol de dimensiones medias, de 2 a 5 litros de una formulación concentrada según la invención que contenga 50 g/l de carbendazim solubilizado y eventualmente urea, y, en caso dado, un agente dispersante tensio-activo o una mezcla de un agente dispersante y de un agente tensio-activo. Para los tratamientos externos de los vegetales, por ejemplo por pulverización, nebulización, remojado, rociado, etc..., se utilizara una formulación concentrada soluble según la invención que contenga 50 g/l de carbendazim solubilizado y por otra parte un agente

10

15

20

25

30

dispersante tensio-activo o una mezcla de un agente dispersante y de un agente tensio-activo, y eventualmente urea, siendo diluida la citada formulación en la cantidad minima de agua necesaria en el método de tratamiento considerado para aplicar la cantidad efectiva de materia activa sobre la planta particular a tratar. Bien entendido, esta dilución sera efectuada teniendo en cuenta el pH que puede soportar la planta y el modo de tratamiento tomado en consideración.

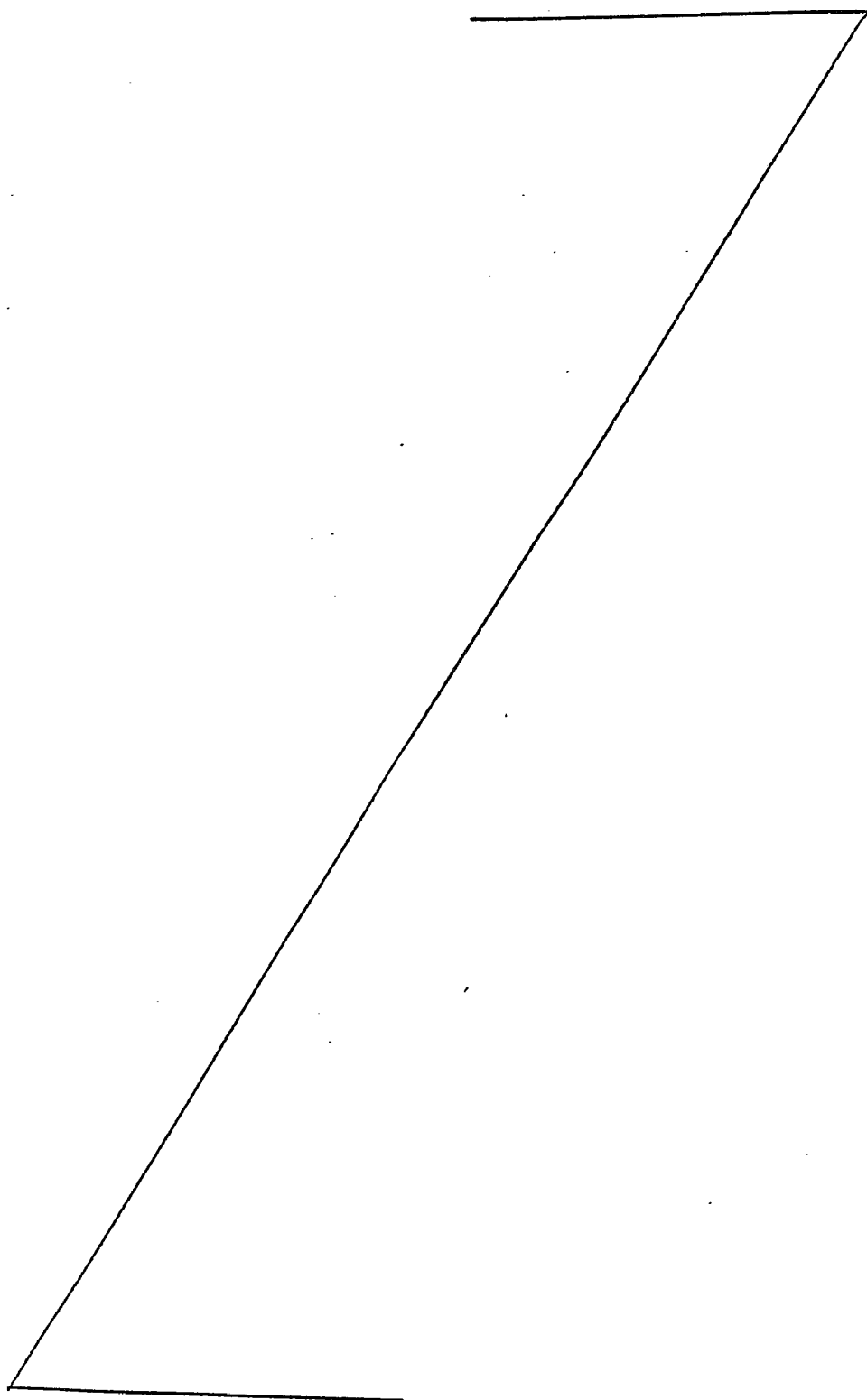
La actividad fungicida mejoradas de las formulaciones de la invención se ha puesto en evidencia, entre otras cosas, por ensayos efectuados sobre plantas atacadas por enfermedades fúngicas provocadas por *Ceratocistis fimbriata*, platani, tras inyección en el tronco de cada planta de 3 a 4 litros, para árboles de dimensiones medias, de la formulación preparada en los ejemplos 1 o 3.

La actividad fungicida de las formulaciones se ha puesto en evidencia igualmente sobre la vid gravemente infectada por *botrytis* y sobre la cual se ha pulverizado, tras dilución en agua, la formulación obtenida en el ejemplo 2. En la quincena que sigue a la pulverización con la formulación de la invención, se comprueba una detención rápida de la enfermedad.

Igualmente se han tratado claveles atacados de fusariosis, por medio de la formulación obtenida en el ejemplo 2 diluida en 40 litros de agua. El caldo se ha aplicado sobre el suelo por rociado, 10 dias después del tratamiento con la formulación diluida de la invención, se observara un reverdecimiento neto de los claveles.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son sus-

ceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento de preparación de una formulación concentrada de carbendazim solubilizado en agua, caracterizado porque se solubiliza el carbendazim por medio de un ácido mineral fuerte en forma de una solución acuosa concentrada y se disuelve con agua la solución acuosa ácida de carbendazim así obtenida, eventualmente en presencia de un agente dispersante tensio-activo o de una mezcla de un agente dispersante y de un agente tensio-activo y, en caso dado, se agrega urea, estando comprendida la relación ponderal entre el carbendazim y el ácido mineral fuerte entre 0,5 : 1 y 1,5 : 1 y la relación ponderal entre el carbendazim y la urea entre 1 : 0,4 y 1 : 3,3.

2.- Procedimiento de preparación de una formulación concentrada de carbendazim solubilizado en agua, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 16 AGO. 1978

SANDOZ, AG.

J. M. GOMEZ ACEBO Y ROMBO

p. p. Firmado: J. Suarez Diaz