



301014

MEMORIA DESCRIPTIVA
de una Patente de Invención a nombre de:
AMCHEM PRODUCTS INC., de nacionalidad
norteamericana, domiciliada en AMBLER,
Brookside Avenue, (Pennsylvania); USA;
por: "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE
COMPOSICIONES HERBICIDAS".-

... ..

Este invento se refiere a composiciones herbicidas.
Más particularmente concierne a suspensiones herbicidas acuosas
concentradas que pueden diluirse fácil y rápidamente en agua
para proporcionar flúidos estables de flujo libre especialmente
5 adecuados para su aplicación en rociados.

Es, en general, deseable disponer comercialmente de
concentrados líquidos que contengan ingredientes activos herbi-
cidamente tanto solubles en agua como no solubles en agua, y que
la parte insoluble en agua de tales concentrados no sedimente
10 durante el almacenamiento o en el momento de su subsiguiente
dilución previa a su aplicación, con lo que se formarían embara-
zosos precipitados difíciles de dispersar.



301014

No obstante, antes del presente invento, las mezclas útiles de concentrados de diferentes compuestos químicos orgánicos herbicidamente activos experimentaron una fuerte restricción debido a diversas consideraciones tocantes a su solubilidad. Por ejemplo, ha sido posible combinar dos o más compuestos químicos orgánicos herbicidamente activos en un solo concentrado estable únicamente si las propiedades de solubilidad de todos los compuestos son estrechamente similares. Así pues, en la práctica hasta el presente, los concentrados acuosos estables se han venido limitando tan sólo a aquellos compuestos orgánicos activos herbicidamente que tuvieran todos ellos solubilidades acuosas adecuadas, en tanto que, alternativamente, los concentrados oleaginosos estables se han limitado exclusivamente a aquellos compuestos orgánicos herbicidamente activos que presentan solubilidades comparables en el aceite agrícola particular que se empleará.

Los esfuerzos realizados para mezclar una solución acuosa concentrada de un herbicida orgánico soluble en agua con una solución aceitosa concentrada de un herbicida orgánico soluble en aceite han dado como resultado una precipitación y/o floculación de uno o más de los ingredientes activos herbicidamente con una consiguiente reducción de la efectividad herbicida, así como con el entorpecimiento del equipo utilizado para dispersar la mezcla así obtenida. Este último punto ha sido de particular importancia cuando se dispersa la mezcla concentrada mediante rociado, debido a que los precipitados bloquean las boquillas o toberas de rociado. Incluso el uso de agentes emulsionantes, si bien estos conservan con eficacia la suspensión y la fluidez de las fórmulas acuosas-aceitosas, ha fallado cuando se trata de proporcionar tales fórmulas concentradas constituidas

301014



por compuestos orgánicos herbicidamente activos tanto solubles en agua como insolubles, suficientemente estables después de un prolongado almacenamiento o después de una dilución en agua previa a su aplicación.

5 Además es bien sabido que los esfuerzos para obtener fórmulas dispersibles en agua de herbicidas orgánicos insolubles en agua mediante preparación de polvos humectables no han resultado satisfactorios. Se han experimentado considerables dificultades especialmente sobre el terreno, durante las operaciones de rociado como resultado del atascamiento de las boquillas de rociado causado por la sedimentación y/o floculación de los ingredientes insolubles en agua. Incluso la selección e incorporación de agentes dispersantes particulares no ha podido vencer el problema, ya que la lenta sedimentación del
10 ingrediente orgánico insoluble en agua forma un denso precipitado obstructor en el envase que contiene la mezcla.
15

Se ha descubierto ahora, sin embargo, que estos diversos problemas pueden reducirse satisfactoriamente, aunque no siempre se venzan totalmente, preparando composiciones concentradas que contengan tanto un herbicida orgánico soluble en
20 agua como un herbicida orgánico insoluble en agua, cubriendo diversas condiciones y limitaciones particulares.

Conforme a ésto, la presente invención aporta suspensiones herbicidas acuosas concentradas que poseen un valor pH situado entre 6,5 y 9,5, y que comprenden por lo menos un 5%
25 en peso de agua, a partir de un 2% a un 70% en peso de herbicida orgánico insoluble en agua, y a partir de un 1% a un 50% en peso



301014

de un herbicida orgánico soluble en agua, y un agente suspensor presente en una cantidad suficiente por lo menos para que el herbicida insoluble en agua quede suspendido en el agua.

5 Las suspensiones que cumplen todas estas condiciones se han revelado como sustancialmente no Newtonianas en su naturaleza física y pueden considerarse más correctamente como "seudo-plásticos". Es de la mayor importancia el hecho de haberse comprobado que presentan una estabilidad y viscosidad satisfactorias, es decir que son especialmente fluentes y flúidas, incluso cuando se hallan diluidas en agua. De hecho, tienden a ser relativamente viscosas, pero pueden diluirse indefinidamente sin ningún efecto adverso sobre su estabilidad. El ingrediente o ingredientes orgánicos insoluble o insolubles en agua se mantienen en suspensión, y en particular, no atascan el equipo de rociado durante la aplicación. Así pues, las suspensiones son de un valor considerable en la práctica agrícola, tanto durante el almacenaje como en el curso de otras actividades comerciales.

20 Diremos, como ejemplo, que se ha descubierto que las suspensiones son especialmente estables cuando se someten a ciclos alternos de congelación y descongelación durante un periodo de varias semanas. Después de su preparación, las suspensiones se almacenaron en un refrigerador hasta pasar al estado sólido, en cuyo momento se extrajeron, manteniéndose entonces a la temperatura ambiente (20°C aproximadamente) hasta su descongelación; a continuación volvieron a helarse y descongelarse 25 cierto número de veces, examinándose después de cada operación.



301014

5 Se repitió el procedimiento de congelación y descongelación por lo menos tres veces, y algunas de las suspensiones objeto del invento se almacenaron en recipientes de polietileno y se conservaron bajo condiciones atmosféricas exteriores durante más de un año. En todos los casos se halló que las suspensiones conservaban su estabilidad, viscosidad y demás propiedades originales.

10 Una característica particularmente preferida de este invento es la de que la viscosidad de las suspensiones es, por lo general, inferior a 2000 cps, si bien es de desear que sobrepase los 100 cps, y lo más ventajoso es que se halle entre 120 y 1000 cps., por ejemplo, medida con un viscosímetro Brookfield. Se prefiere además, que el tamaño de partícula del herbicida orgánico insoluble en agua de la suspensión se encuentre, 15 en general, por debajo de las 10 micras, siendo lo más conveniente que sea de 2 a 5 micras. Se ha comprobado, cuando las suspensiones concentradas cumplen estas condiciones preferentes, que ofrecen propiedades físicas marcadamente superiores tales como la estabilidad y la fluidez. En particular, serán, después de 20 ser diluidas, fácil y rápidamente dispersibles a través de las toberas u orificios de un equipo de rociado.

25 Se ha revelado como esencial que el valor pH de las suspensiones sea de entre 6,5 y 9,5. Fuera de estos límites, las suspensiones concentradas que contengan los ingredientes definidos en las cantidades requeridas, resultan muy inestables, incluso hasta el punto de que el ingrediente o ingredientes orgánicos insolubles o insoluble en agua pueden precipitar en forma de una masa densa y obturadora que resulta extremadamente difícil



301014

de dispersar. Dentro del límite mencionado se prefieren particularmente los límites de 7,0 a 9,0 desde el punto de vista de la obtención de la máxima estabilidad y durabilidad combinadas con la adecuada fluidez. Las suspensiones preparadas en cualquier forma conveniente pueden realmente presentar el valor pH deseado o incluso el preferente, pero en caso de que así no fuera, pueden fácilmente ser ajustadas a la acidez que se requiera. La técnica más sencilla es simplemente añadir gradualmente, según resulte apropiado, ya sea un ácido mineral adecuado, ya una materia alcalina, hasta conseguir el valor pH requerido. Las suspensiones se presentarán entonces en una forma especialmente aceptable para su almacenamiento y subsiguiente dilución y aplicación, o incluso para su inmediata dilución y aplicación.

La cantidad de agua en las suspensiones concentradas dependerá, naturalmente, en gran medida, de los ingredientes particulares herbicidamente activos y de su cantidad deseada en las suspensiones. Así, la cantidad de agua en las suspensiones ideales puede ser tan baja de 8% ó 10% en peso, y tan elevada como de 93% ó 95% en peso. Dentro de este amplio margen la cantidad de agua exactamente conveniente en cualquier suspensión particular será fácilmente determinable por los expertos del ramo mediante una apropiada experimentación, teniendo en cuenta las exigencias generales en cuanto a una estabilidad prolongada y una fluidez adecuada.

La cantidad de herbicida orgánico soluble en agua dentro de las suspensiones no habrá de exceder del 50% en peso de las composiciones totales y conviene sea mucho menor, si bien, cuando están presentes dos o más de tales materias, la cantidad

301014



combinada puede exceder del 40% en peso. Sin embargo puede decirse en general que la cantidad combinada no debe exceder de un 45% en peso, y mejor aún, de un 25%, aunque cada herbicida orgánico individual soluble en agua estará presente, de preferencia, en una cantidad de hasta sólo un 20% en peso, y, mejor aún, hasta sólo un 15% en peso, tanto si se halla presente solo como si está mezclado con otro herbicida soluble en agua. Desde luego la cantidad precisa que habrá de estar presente dependerá en gran medida de factores tales como el tipo de composición requerida, el valor pH de la suspensión, y lo que es más importante, el herbicida orgánico particular soluble en agua que haya de utilizarse.

Los ejemplos típicos de herbicidas orgánicos solubles en agua que resultan especialmente adecuados para su uso en suspensiones acuosas concentradas comprenden :

(I) 3-amino-1,2,4-triazol y sus diversos derivados solubles en agua;

(II) sales de metal alcalino, de metal alcalino-térreo y amonio de derivados que contienen arsénico orgánico, con inclusión de disodio arseno-acetaldehído, calcio bis-(ácido-metiloarsenato) y sodio-metiloarsenato;

(III) las amino-sales de metal alcalino, amónicas y de alquilo y alcohol sustituidos, de los diversos ácidos herbicidamente activos fenoxilcarboxílico, fenilcarboxílico, benzóico y picolinico, incluyendo las amino-sales de dietanol de ácido 2,4-dicloro-fenoxi-acético, ácido 2-metilo-4-cloro-fenoxi-acético, ácido 2,4,5-tricloro-fenoxi-acético, ácido 2-(2,4-dicloro-fenoxi)-propiónico y ácido 3-(2,4,5-tricloro-fenoxi)-butírico, la sal sódica del ácido 2-metilo-4-cloro-fenoxi-acético, la sal potásica

301014



del ácido 2,4-dicloro-fenoxi-acético, la sal de trimetilamina del ácido 2,4,5-tricloro-fenoxi-acético, la sal potásica del ácido 2-(2-metilo-4-cloro-fenoxi)-propiónico, la sal sódica del ácido 2,3,6-tricloro-fenilo-acético, la sal potásica del ácido 2,3,6-tricloro-benzóico, la sal amónica del ácido 2,5-dicloro-3-amino-benzoico y la sal tri-iso-propanolamina del ácido 4-amino-3,5,6-tricloro-picolínico; y

(IV) los diversos derivados solubles en agua del pentaclorofenol tales como la sal sódica.

De igual modo, la cantidad de herbicida orgánico insoluble en agua dentro de las suspensiones acuosas concentradas no deberán exceder de un 70% en peso. Más allá de este límite las suspensiones no poseen la fluidez y viscosidad características ni mucho menos la estabilidad necesaria y deseable para que sea posible un prolongado almacenaje y para la fácil dilución y aplicación. Por otra parte por debajo del límite inferior de 2% en peso para el herbicida orgánico insoluble en agua, las suspensiones son indeseables por falta de efectividad herbicida con el consiguiente gasto económico inútil. De hecho se ha comprobado que los límites de peso preferentes para el componente orgánico insoluble en agua son de entre 3,5% y 62% en peso ventajosamente del 10% y 50% en peso, aunque esto también dependerá de los demás diversos factores de la constitución de la suspensión, forma de aplicación, longitud del almacenaje requerido, grado de la dilución deseada, etc.

Como ejemplos típicos de herbicidas orgánicos insolubles en agua que son especialmente adecuados para su uso en las sus-



301014

pensiones acuosas concentradas citaremos:

a) Ureas sustituidas tal como:

urea de 3-fenilo-1,1-dimetilo

urea de 3-(p-cloro-fenilo)-1,1-dimetilo, y

urea de 3-(3,4-diclorofenilo)-1-metoxi-1-metilo;

b) Triazinas sustituidas, tales como:

2-cloro-4,6-bis-(etilamino)-s-triazina,

2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina, y

2-cloro-4,6-bis-(isopropilamino)-s-triazina;

c) Acidos fenoxi-alcanoicos, tales como:

ácido 2,4-dicloro-fenoxi-acético,

ácido 2-metilo-4-cloro-fenoxi-acético,

ácido 2,4,5-tricloro-fenoxi-acético,

ácido 2-(2,4-dicloro-fenoxi)-propiónico, y

ácido 3-(2,4,5-tricloro-fenoxi)-butírico;

d) Acidos fenil-carboxílicos, tales como:

ácido 2,3,6-tricloro-fenil-acético,

ácido 2,4,5-tricloro-fenil-acético, y

ácido 2,5-dicloro-fenil-acético;

e) Acidos benzoicos, tales como:

ácido 2,5-dicloro-benzoico,

ácido 2,5-dicloro-3-nitro-benzoico,

ácido 2,3,5-tricloro-benzoico, y

ácido 2,3,5,6-tetracloro-benzoico;

y

f) Otros herbicidas diversos, insolubles en agua, tales como:

ácido tetra-cloro-terftálico,

ácido 4-amino-3,5,6-tricloro-picolínico,

301014



isopropilo-N-(3-cloro-fenilo)-carbamato,
N-fenilo-isopropilcarbamato,
arsenatos de alquilo cálcico
 α -cloro-N,N-dialilo-acetamida,
5 pentaclorofenol,
0-2,4-dicloro-fenilo-O-metilisopropilo-fósforo-amido-
ditioato, y
ácidos alcanico inferior halogenados, tales como ácidos
dicloro- y tricloro-acéticos.

10

Los diversos herbicidas insolubles en agua de los párrafos b, c, d, e y f que anteceden pueden hallarse presentes en forma deseable como derivados funcionales, y no como los compuestos reales citados, Muchos de estos derivados son bien conocidos y comúnmente usados en el campo de la agricultura. Comprenden:

15

(I) los ésteres de alquilo y arilo, preferentemente los ésteres de alquilo inferior, de los ácidos fenoxi-alcanico, fenil-carboxílico y benzoico de los párrafos c, d y e mencionados, los ésteres de isopropilo y de n-butilo, de ácido 2,4,5-
20 tricloro-fenoxi-acético como ejemplos específicos;

(II) las sales ácidas de adición de las s-triazinas;

(III) los ésteres de alquilo, preferentemente los ésteres de alquilo inferior, del ácido tetra-cloro-tereftálico, siendo un ejemplo específico el éster dimetilo;

25

y



301014

(IV) las sales ácidas de adición de ácido 4-amino-3,5,6-tricloro-picolínico.

Los agentes de suspensión que se ha comprobado son especialmente apropiados para ser usados en la preparación de suspensiones herbicidas acuosas concentradas son de una extensa variedad de clases químicas. De hecho varían en tipo desde materiales celulósicos, tales como celulosas de hidroxietilo e hidroximetilo, pasando por gomas, tales como guar, jaguar, arábica, tragacanto y gomas polisacarosas de alto peso molecular, y silices, tales como silices coloidales micro-cristalinas, y almidones; hasta agentes resinosos, tales como hidrocarburos poliméricos, acrílicos poliméricos, alcoholes de polivinilo y acetatos de polivinilo. Estos agentes pueden comprender, y frecuentemente comprenden, grupos iónicos así como no iónicos como partes integrantes de su constitución química.

No obstante ciertos agentes de suspensión se ha comprobado que son particularmente ventajosos debido a su capacidad para producir suspensiones consistentemente satisfactorias y de hecho superiores, de acuerdo con éste invento. Estos agentes preferidos incluyen:

a) Polímeros de hidrocarburo poli-carboxilados, cuyos grupos carboxílicos son en forma de sales de metal alcalino, amonio o amino-sales. Estos polímeros poseen pesos moleculares que oscilan entre 1 y 2 millones y poseen equivalentes de neutralización que varían desde 71 a 400 (expresados en gramos de polímero seco neutralizado por un equivalente de hidróxido sódico o potásico). Las soluciones acuosas al 1% de estos polímeros tienen viscosidades de Brookfield (20 rpm) de aproximadamente

301014^{13 JUN}



300 a 500 cps, aunque al neutralizar tales soluciones a un pH de 7, aumentan las viscosidades entre 15.000 y 70000 cps. aproximadamente. Se ha comprobado como un aspecto particular de este invento, cuando se preparan suspensiones herbicidas acuosas concentradas que contienen tales polimeros como agente de suspensión, que si las suspensiones son demasiado ácidas (esto es, por debajo de un pH de 6,5), entonces son muy finas y poseen una baja viscosidad, y si las suspensiones son demasiado alcalinas (esto es, por encima de un pH 9,5), entonces son muy gruesas y viscosas, mientras que entre el límite pH de este invento de 6,5 y 9,5 resultan flúidas aún conservando una suficiente viscosidad para mantener la estabilidad deseada, de tal forma que los herbicidas orgánicos insolubles en agua permanecen suspendidos en las composiciones. Como ejemplos de tales polimeros citaremos las sales de los ácidos poli-acrilico y poli-metacrilico, siendo éstos ácidos originalmente libres, o polimeros que son hidrolizables respecto a los ácidos libres y que, de hecho han sido originalmente hidrolizados en un grado notable.

b) Gomas polisacarasas de alto peso molecular, obtenidas mediante fermentación de azúcares derivados de almidón. Estas gomas poseen pesos moleculares de aproximadamente 24.000.000 contienen grupos reactivos de hidroxilo y carboxilo, son ligeramente higroscópicas, disuelven fácil y completamente en agua fría para producir soluciones coloidales de alta viscosidad, y se dilatan rápidamente en soluciones acuosas hidratadas, produciendo soluciones estables esencialmente neutras y no tixotrópicas. Las soluciones acuosas de estas gomas poseen una estabilidad de viscosidad particularmente alta cuando se varía



301014

el pH y/o la concentración de sal ionizable. Un ejemplo que se prefiere en particular en el producto denominado "7097" por la Archer Daniels Midland Company of Minneapolis, Minnesota, Estados Unidos de America; se supone que tiene la composición siguiente:

5

Proteina (N x 62,5)	11%
Humedad	5%
Ceniza (método AOAC)	18%
Carbohidrato (por diferencia)	66%

10

tiene un pH de 6, es obtenible como sal de sodio o sal de potasio, y se supone contiene una estructura molecular que consiste en la repetición de grupos, cada uno de los cuales contiene 16 grupos de azúcar, un grupo O -(1-carboxi-etilideno) y grupos 3,4 acetilo. (Se describe en la publicación No. 9 de fecha 3 de Diciembre de 1962, del Departamento de Desarrollo de la Archer Daniels Midland Company).

15

20

c) Dispersiones celulósicas coloidales micro-cristalinas con pesos moleculares de 30,000 a 50.000 aproximadamente y tamaños de partícula que varían de 150 Å a 5 micras. Estas dispersiones de celulosa son insolubles en agua, parcialmente solubles en álcalis diluidos, e insolubles también en ácidos diluidos, aceites y solventes orgánicos. Los ejemplos específicos preferidos son las composiciones reveladas en la Memoria Nº 2978446 de los Estados Unidos, y uno en particular el relativo a la marca comercial "Avrin".

25

Se ha comprobado que el agente de suspensión que se emplea con preferencia en las suspensiones concentradas depende en gran parte de las propiedades de suspensiones que tal agente seleccionado posea.

301014³



5 En líneas generales, no obstante puede decirse que es necesario emplear al menos 0,1% en peso, basado en el peso total de la suspensión acuosa concentrada. Además, se ha demostrado que, mientras el límite superior de agente de suspensión se halle en general relacionado con la cantidad de agente(s) herbicida(s) orgánico(s) insoluble(s) en agua presente(s) en las suspensiones, también se relaciona de algún modo, al menos en parte, con la cantidad de agente(s) herbicida(s) orgánico(s) soluble(s) en agua presente(s) en las suspensiones.

10 Por ejemplo, cuando la cantidad de agente herbicida orgánico soluble en agua presente alcanza el límite más alto de solubilidad para este ingrediente, esto es aproximadamente de un 35% a un 50% en peso según el agente particular, la cantidad de agente de suspensión debe ser también aumentada convenientemente a niveles que enmarquen dentro del límite aproximado

15 de 2,0% a 5,0% en peso, o incluso más alto. Por otra parte se ha comprobado que éste particularmente es el caso cuando la suspensión concentrada contiene una proporción relativamente alta de ingredientes ionizables.

20 No obstante se prefiere especialmente utilizar no más de 3,0% en peso de agente de suspensión a fin de obtener una suspensión fluida que posea las propiedades requeridas para transporte, almacenaje y aplicación, dado que la viscosidad de las suspensiones aumenta, e incluso en determinados

25 casos conduce a la formación de geles, con cantidades aumentadas de agentes de suspensión. De hecho, si la cantidad de agente de suspensión que se necesita es superior a aproximadamente 3,0% en peso y si excepcionalmente se obtienen suspensio-



301014

5 nes espesas, entonces puede resultar necesario reducir la formación de gel mediante una agitación vigorosa de la suspensión concentrada. La cantidad particularmente preferida de agente de suspensión que puede utilizarse de acuerdo con este invento fluctúa de 0,3% a 3,8% en peso.

10 Si se desea, pueden incluirse compatibles agentes humectantes y/o de dispersión en las suspensiones acuosas concentradas. Aunque la inclusión no supone una característica esencial del invento, se prefiere algunas veces el empleo de los agentes en parte para aumentar aún más la vida propia de las suspensiones cuando son almacenadas durante un largo periodo, pero más que nada para aumentar aún más la fluidez y otras características físicas de las suspensiones cuando tiene lugar la dilución y subsiguiente aplicación. Los agentes pueden seleccionarse de entre los tipos bien conocidos, que comprenden sulfonato de lignina sódico, alcoholes de polivinilo parcialmente hidrolizados, naftalenos sulfonados y agentes de reblandecimiento a base de fosfato.

20 Las suspensiones acuosas concentradas pueden prepararse en cualquier forma conveniente, a base de mezclar los ingredientes particulares y, si es necesario, ajustar el valor pH a los límites requeridos de 6,5 a 9,5.

25 Los ingredientes pueden mezclarse en un molino, tal como un molino de bolas, y ser después sometidos a una molienda continua hasta obtener una suspensión que tenga las características físicas deseadas. Esto se prefiere en particular cuando el



agente de suspensión empleado es una dispersión celulósica co-
loidal micro-cristalina, especialmente cuando se halle presente
en cantidades relativamente grandes, puesto que la viscosidad
de la mezcla antes de molerse puede fluctuar desde 30 hasta
5 30.000 cps., mientras sería deseable, según se indica anterior-
mente, de 100 a 2000 cps., medidos con un viscosímetro Brook-
field.

El lapso de tiempo que la molienda debe continuarse
hasta obtener la deseada viscosidad dependerá naturalmente de
10 muchos factores, como por ejemplo la naturaleza de los ingre-
dientes orgánicos con actividad herbicida, la cantidad y tipo
de dispersión celulósica coloidal u otro agente de suspensión
utilizado, y las características físicas deseadas para la sus-
pension acuosa concentrada. Generalmente, el lapso de tiempo de-
15 seable para la molienda puede establecerse mejor mediante una
inspección o medida en un viscosímetro y una determinación del
tamaño de partícula de los herbicidas orgánicos. De este modo,
es deseable continuar la molienda hasta que el tamaño de parti-
cula del herbicida(s) orgánico(s) insoluble (s) en agua es, en
20 general, menor de 10 micras.

Un método preferido para preparar las suspensiones
acuosas concentradas, cuando se halla presente como agente de
suspensión un polímero de hidrocarbano poli-carbóxilato o una
goma polisacarosa de alto peso molecular, comprende la forma-
25 ción de una solución acuosa concentrada que contenga aproxima-
damente de 3 a 20%, con preferencia 5 a 12% en peso del agente de
suspensión y después la mezcla de esta solución con el resto de
los ingredientes. El agente de suspensión se dilata mientras

3010



1964

se disuelve, y se ha comprobado que la solución proporcionará una mejora general de todas las propiedades de las suspensiones herbicidas acuosas concentradas posteriormente obtenidas, especialmente si se preparan bien de antemano a la ocasión en que sean empleadas. Dependiendo de la cantidad de agente de suspensión realmente incorporado, se ha comprobado que la solución ante-mezcla acuosa concentrada varía desde un fluido viscoso y claro a un semi-sólido gelatinoso opaco. No obstante se mezcla rápidamente, aún en estado gelatinoso, con el resto de los ingredientes para preparación de las deseadas suspensiones herbicidas acuosas concentradas. Los ingredientes herbicidas orgánicos particulares requeridos, incluidos los tipos soluble e insoluble en agua, se añaden junto con más agua y un agente humectante o dispersador, si este ha de estar presente, a la solución pre-mezcla acuosa concentrada de agente de suspensión utilizando con preferencia suficiente agitación con el fin de formar una suspensión homogénea uniforme.

El presente invento, por supuesto, se extiende a suspensiones herbicidas acuosas concentradas, cuando son preparadas en o mediante un procedimiento como el descrito hasta aquí.

Se comprenderá que, si se desea, las suspensiones herbicidas acuosas concentradas pueden contener dos o más herbicidas orgánicos solubles en agua combinados con uno insoluble en agua, o viceversa.

Antes de la utilización y aplicación herbicida de las suspensiones, será necesario, en general, en la práctica



13
301014

5 diluirlas normalmente mediante adición de agua a una concentra-
ción adecuada. La cantidad real de dilución dependerá en gran par-
te de la proporción deseada de ingredientes herbicidas activos
que hayan de ser utilizados por acre, pero también dependerá de
10 otros factores tales como las cantidades de ingredientes orgánicos
con actividad herbicida que estén presentes en las suspensiones.
Teniendo en cuenta estos requerimientos generales, es de suponer
que los técnicos en la materia podrán determinar con facilidad
la cantidad de dilución necesaria para cualquier suspensión con-
centrada particular mediante experimentación apropiada.

15 Con el fin de explicar las valiosas propiedades de las
suspensiones herbicidas objeto del presente invento, así como
los diversos procedimientos por los cuales pueden prepararse, fa-
cilitaremos a continuación varios ejemplos que describirán for-
mas de realización particulares preferidas. Son simplemente pre-
sentadas como vía de ilustración, y en modo alguno se pretende que
limiten el fin del invento.

EJEMPLO I

20 Se preparó una solución acuosa al 6% disolviendo una
cantidad suficiente del polímero de hidrocarbano poli-carboxi-
latado, con un peso molecular entre 1 y 2 millones y una equiva-
lente neutralización entre 71 y 400, en agua hasta formar la desea-
da solución concentrada. Pudo comprobarse que ésta era clara
viscosa y móvil, y a partir de aquí se identificará como "Base
25 de Suspensión A".

Se añadió a la Base A (7,5% en peso) una mezcla de 3-
amino-1,2,4-triazol (1,05% en peso) 2-cloro-4,6-bis-(etilamino)-

301014



s-triazina (3,8% en peso) y agua (87,65% en peso). La suspensión resultante fué después ajustada a un valor pH de 7,1 mediante la adición gradual de una solución de hidróxido sódico acuoso al 50%, y la totalidad fué removida hasta producir una suspensión libre flúida y homogénea de un blanco lechoso.

Se sometió este producto a tres ciclos alternativos de hielo-deshielo que variaban desde -10°C a temperaturas ambiente, con el fin de determinar su estabilidad. Se comprobó que no existía un deterioro notable en la dilución y/o propiedades de suspensión. Además, la dilución del producto con agua hasta formar una suspensión con un contenido de un 1% en peso de ingredientes activos resultó poseer una particularidad material apropiada para aplicación por rociamiento, sin entorpecimiento en las toberas del equipo rociador.

EJEMPLO II.

Se añadió la Base de Suspensión A (15% en peso), con agitación, a una solución de la sal dimetilo-amina de ácido 2,4-dicloro-fenoxi-acético (12% en peso) en agua (13% en peso). Después se añadió el éster dimetilo insoluble de ácido tetra-cloro-tereftálico (60% en peso), y se obtuvo una mezcla homogénea.

Se ajustó la suspensión a un valor pH de 8,6 mediante adición gradual de una solución de hidróxido potásico acuoso al 50%.

El producto resultante fué una suspensión libre flúida de un blanco lechoso de la cual no precipitaba el éster dimetilo insoluble aún después de un almacenaje prolongado. La sujeción



301014

a tres ciclos de hielo-deshielo no afectó a las propiedades del producto en forma adversa.

EJEMPLO III

5 Se añadieron a la Base A (30% en peso), con agitación, 3-amino-1,2,4-triazol (6% en peso), la sal sódica del ácido 2,3,6-tricloro-fenil-acético (grado técnico: 6,3% en peso), 2-cloro-4-etilamino-6-iso-propilo-amino-s-triazina (24% en peso) y agua (33,7% en peso). Se ajustó después la suspensión resultante a un valor pH de 7,7 mediante adición gradual de propanolamina acuosa.

10

El producto final fué una suspensión flúida, espesa y homogénea que resultó estable durante un prolongado periodo de almacenaje y retuvo sus valiosas propiedades aún después de tres ciclos de hielo-deshielo .

15 EJEMPLO IV.

Se preparó una solución acuosa al 10% disolviendo una cantidad suficiente del polímero de hidrocarbano policarboxilatado, con un peso molecular entre 1 y 2 millones y una equivalente neutralización entre 71 y 400, en agua hasta formar la solución concentrada deseada. Este resultó ser un semi-sólido gelatinoso, y a partir de aquí será descrita como "Base de Suspensión B".

20

La sal dietanol-amina de ácido 2,4-dicloro-fenoxiacético (12% en peso) fué disuelta en agua (25% en peso), y se añadió después a la solución 0-2,4-dicloro-fenil-0-etiliso-propilo-fosforoamido-tioato (48% en peso), agitando la mezcla.

25

301014³



Esta fué a su vez añadida a la base B (15% en peso), con agitación, hasta formar una suspensión homogénea. Finalmente se ajustó el valor pH a 7,8 mediante adición gradual de dietanol-amina acuosa.

5 La suspensión concentrada resultante resultó ser estable y flúida y, al ser diluida con agua, produjo una suspensión rociadora con un contenido de 2% en peso de ingredientes activos, los cuales pudieron dispersarse sin crear entorpecimiento en las toberas del aparato rociador. La suspensión concentrada permaneció estable aún después de ser sometida a tres ciclos de hielo-deshielo.

EJEMPLO V

15 Se preparó una solución acuosa disolviendo 3-amino-1,2,4-triazol (24% en peso) en agua (34% en peso) y el n-butilo-éster de ácido 2,4,5-tricloro-fenoxi-acético (12% en peso) fué añadido a la solución con agitación. Después se añadió la mezcla a la base B (30% en peso), también con agitación, y se ajustó el valor pH a 7,5 mediante adición gradual de una solución acuosa de hidróxido sódico al 50%.

20 El producto de suspensión resultó ser un flúido fluyente de un blanco lechoso que, según pudo comprobarse, era estable tanto a las temperaturas ambiente como cuando fué sometido a tres ciclos alternativos de hielo-deshielo.

EJEMPLO VI

25 Se preparó una mezcla de la sal amónica de ácido 2,5-dicloro-3-amino-benzoico (36% en peso), agua (10% en peso) e



301014³ JUN 1953

isopropilo-N-(3-cloro-fenilo)-carbamato (18% en peso) y añadida, con agitación, a la Base B (35% en peso). Después se añadió sulfonato de lignina sódico (1,0% en peso) como agente humectante y el valor pH de la suspensión fué ajustado a 8,8 utilizando una solución acuosa de hidróxido sódico al 50%.

El producto fué un líquido fluyente estable, que al ser diluido con un 2% en peso de ingredientes activos produjo una formulación herbicida rociable que no obstruyó las toberas del equipo rociador. El producto resultó estable después de ser sometido a tres ciclos de hielo-deshielo.

EJEMPLO VII.

Se añadió una mezcla de 3-amino-1,2,4-triazol (6% en peso), sodio-2,3,6-tricloro-fenil-acetato (grado técnico: 9% en peso), 2-cloro-4,6-bis-(etilamino)-s-triazina (22% en peso) y agua (41% en peso), con agitación, a la base B (22% en peso). El valor pH fué después ajustado a 7,2 mediante adición gradual de una solución acuosa de hidróxido sódico al 50%.

Se obtuvo una suspensión homogénea fluyente y viscosa, y pudo comprobarse que era estable al ser sometida a prolongado almacenaje a temperaturas ambiente. Además, se demostró que era estable después de someterla a tres ciclos alternativos de hielo-deshielo.

EJEMPLO VIII.

Se preparó una solución de la goma polisacárida que posee un peso molecular aproximado de 24 millones y se halla disponible bajo el Producto de Explotación Nº "7097" de la

301014



Archer Daniels Midland Company (0,45% en peso), 3-amino-1,2,4-triazol (1,05% en peso), la sal tri-isopropano-amina del ácido 4-amino-3,5,6-tricloro-picolínico (0,5% en peso) y agua (94,2% en peso) disolviendo lentamente, con agitación, los tres primeros componentes en el agua. Después se añadió 2-cloro-4,6-bis-(etil-amino)-s-triazina (3,8% en peso). Se obtuvo una suspensión acuosa homogénea que resultó libremente fluyente y tuvo un valor pH de 7,1. Su estabilidad fué mantenida aún después de ser sometida a tres ciclos de hielo-deshielo.

EJEMPLO IX

Se disolvieron en agua (55,62% en peso), con agitación 3-amino-1,2,4-triazol (10,93% en peso), la goma polisacárida que posee un peso molecular aproximado de 24 millones y se halla disponible bajo el Producto de Explotación No. "7097" de la Archer Daniels Midland Company (0,45% en peso) y pentaclorofenol sódico (0,2% en peso). Después se añadió 2-cloro-4,6-bis-(etilamino)-s-triazina (32,8% en peso), y la suspensión resultante tuvo un valor pH de 7,2 y resultó libremente fluyente. Además la sujeción a tres ciclos de hielo-deshielo no afectó a las propiedades de la suspensión en forma adversa.

EJEMPLO X

Una suspensión herbicida con la siguiente constitución y un valor pH de 7,3 fué preparada en forma análoga a la descrita en el ejemplo IX que antecede:



301014³

% en peso

	3-amino-1,2,4-triazol	4,0
	Acido sódico-2,3,6-tricloro-fenil-acético (grado técnico)	12,1
5	2-cloro-4-etilamino-6-isopropil-amino-s-triazina	13,6
	La goma polisacárida utilizada en el ejemplo IX	0,5
	Pentacloro-fenol sódico	0,2
	Agua	69,6

10 La suspensión tenía las mismas propiedades físicas que la del ejemplo IX.

EJEMPLO XI

15 Se mezclaron 2-cloro-2,6-bis-(etilamino)-s-triazina (13,6% en peso), ácido sódico-2,3,6-tricloro-fenil-acético (grado técnico; 12,1% en peso), 3-amino-1,2,4-triazol (4,0% en peso), la dispersión celulósica coloidal micro-cristalina que posee un peso molecular entre 30.000 y 50.000 y se halla comercialmente disponible bajo la Marca denominada "Avrin" (11,33% en peso) y agua (58,97% en peso), y después se sometieron a
20 una prolongada molidura en un molino de bola. La suspensión resultante tenía un valor pH de 7,0 y resultó ser un fluido libremente fluyente, uniforme y viscoso, especialmente apropiado para ser utilizado en la preparación de agentes herbicidas para aplicación mediante rociado. Resultó estable aún después
25 de ser sometida a tres ciclos de hielo-deshielo.

Se comprenderá que muchos de los detalles específicos puestos de manifiesto en los anteriores ejemplos I al XI pueden modificarse y variarse, sin por ello salirse del marco



3010143

5 del presente invento. En particular, los compuestos herbicidas orgánicos y los agentes de suspensión pueden cambiarse por cualquier combinación que se desee dentro de los límites y tipos especificados hasta aquí y, con todo, las suspensiones resultantes poseeran las valiosas propiedades indicadas. Además si se considera conveniente, las suspensiones pueden dispersarse por otro procedimiento que no sea el rociado, aún cuando ésta es en líneas generales la forma de aplicación preferida.

. - . N O T A . - .

10 Se reivindica como nuevo y de propia invención:

15 1.- Procedimiento de fabricación de composiciones herbicidas caracterizado por establecerse una suspensión acuosa concentrada que posee un valor pH de entre 6,5 y 9,5 y que comprende por lo menos un 5% en peso de agua, del 2% al 70% en peso de un herbicida orgánico insoluble en agua, de un 1% a un 50% en peso de un herbicida orgánico soluble en agua, y un agente suspensor que se halla presente en una cantidad suficiente por lo menos para que el herbicida insoluble en agua quede suspendido en el agua, comprendiendo el citado procedimiento la mezcla de los ingredientes.

20 2.- Procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado porque la suspensión posee una viscosidad por debajo de los 2.000 cps.

25 3.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la suspensión posee una viscosidad superior a los 100 cps.

501013



4.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores caracterizado porque la suspensión posee una viscosidad de entre 120 y 1.000 cps.

5 5.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores caracterizado porque el herbicida orgánico insoluble en agua se halla presente en la suspensión en forma de partículas que poseen un tamaño inferior, por lo general, a 10 micras.

10 6.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el tamaño de partícula del herbicida orgánico insoluble en agua presente en la suspensión es de entre 2 y 5 micras.

7.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el valor pH de la suspensión es de entre 7,0 y 9,0.

15 8.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores caracterizado porque el herbicida orgánico soluble en agua se halla presente en la suspensión entre una cantidad inferior al 45% en peso.

20 9.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores caracterizado porque el herbicida orgánico soluble en agua se halla presente en la suspensión en una cantidad inferior al 25% en peso.

25 10.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores caracterizado porque el herbicida insoluble en agua está presente en la suspensión en una cantidad de 3,5% a 62% en peso.

301014



11.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores caracterizado porque el herbicida orgánico insoluble en agua se halla presente en la suspensión en una cantidad de un 10% a un 50% en peso.

5

12.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores caracterizado porque el agente suspensor existente en la suspensión es un material de base celulósica, goma, almidón o agente resinoso.

10

13.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores caracterizado porque el agente suspensor existente en la suspensión es un polímero de hidrocarbano poli-carboxilado en el que los grupos carboxílicos se hallan en forma de sales de metal alcalino, amónicas o amino-sales, o una goma polisacárida de alto peso molecular obtenida por la fermentación de un azúcar derivado de un almidón; o una dispersión de celulosa micro-cristalina coloidal que posee un peso molecular de entre 30.000 y 50.000 y un tamaño de partícula de entre 150 Å y 5 micras.

15

20

14.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores caracterizado porque el agente suspensor que se halla en la suspensión está presente en una cantidad de por lo menos 0,1% en peso de la suspensión.

25

15.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores caracterizado porque el agente suspensor está presente en la suspensión en una cantidad de entre 2% y 5% en peso y el herbicida orgánico soluble en agua en una cantidad entre 35% y 50% en peso.



301014

16.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente suspensor se halla presente en la suspensión en una cantidad de entre 0,3% y 3,8% en peso.

5 17.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la cantidad de agente suspensor presente en la suspensión es de menos de un 3,0% en peso.

18.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la suspensión comprende sulfonato de lignina sódico, como un agente humector y/o dispersante, compatible.

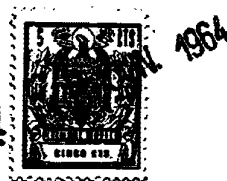
10 19.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los ingredientes se mezclan en un molino y se someten a continuación a una prolongada operación de molienda.

15 20.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente suspensor existente en la suspensión es una dispersión de celulosa micro-cristalina coloidal que posee un peso molecular de entre 30.000 y 50.000 y un tamaño de partícula entre 150 Å y 5 micras, y en el que se continúa la operación de molienda hasta que la viscosidad de la suspensión es de entre 100 y 2.000 cps.

20 21.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se continúa la molienda hasta que la viscosidad de la suspensión es de entre 120 y 1.000 cps.

25 22.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se continúa la molienda hasta que el tamaño de partícula del herbicida orgánico insoluble en agua existente en la suspensión es, en general, inferior a 10 micras.

301014



23.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente suspensor presente en la suspensión es un polímero de hidrocarbano policarboxilado en el cual los grupos carboxílicos presentan la forma de sales de metal alcalino, sales amónicas o amino-sales, o de una goma polisacárida de alto peso molecular obtenida por la fermentación de un azucar derivado de un almidón, comprendiendo además dicho procedimiento la formación de una solución acuosa concentrada que contiene entre 3% y 20% en peso del agente suspensor, y después la mezcla de esta solución con los demás ingredientes.

24.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la solución acuosa concentrada contiene entre un 5% y un 10% en peso del agente suspensor.

25.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores caracterizado porque se añaden los demás ingredientes a la solución acuosa concentrada del agente suspensor, con agitación de modo que se forma una suspensión homogénea uniforme.

26.- PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE COMPOSICIONES HERBICIDAS.

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva que consta de veintinueve páginas escritas a máquina por una sola cara y de sus correspondientes dibujos.

Madrid, 13 de Junio de 1964.

CARLOS FERNANDEZ CANDELAN
P. P.