

3 03 151



PATENTE DE INVENCION

Case 506/506A.

303151

Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION
HERBICIDA EN FORMA DE UN CONCENTRADO".

Solicitante: MAY & BAKER LIMITED, entidad inglesa, residente en
Dagenham, Essex Inglaterra.

Este invento se refiere a composiciones herbicidas, y es una mejora o modificación -- del invento descrito en la Memoria de la Solicitud de Patente número 291919 de los mismos solicitantes.

5.



La Memoria de la Solicitud mencionada, expone, entre otras cosas, que las sales de 3,5-diiodo-4-hidroxibenzonitrilo y de 3,5-dibromo-4-hidroxibenzonitrilo, tienen propiedades herbicidas valiosas. Es muy conveniente preparar composiciones herbicidas que contengan estos compuestos, en forma de concentrados que puedan diluirse con agua para dar composiciones en condiciones de empleo. Estos concentrados contienen en general, el 25% peso/volumen aproximadamente del ingrediente activo, y, con preferencia, por lo menos el 40%, peso/volumen. Sin embargo, la preparación de concentrados acuosos que contengan sales de metal alcalino de 3,5-diiodo-4-hidroxibenzonitrilo y de 3,5-dibromo-4-hidroxibenzonitrilo, ha dado origen a dificultades dado que las sales no son suficientemente solubles en agua.

Se ha descubierto, con sorpresa, que pueden prepararse concentrados muy satisfactorios de estas sales, especialmente de las sales de sodio, potasio y litio y sobre todo la sal sodica de 3,5-diiodo-4-hidroxibenzonitrilo, y la sal potásica de 3,5-dibromo-4-hidroxibenzonitrilo, utilizando un disolvente mezclado, constituido por agua y un disolvente orgánico, como a continuación se define. Además, se ha observado que muchas sales de metales alcalinos de ácido fenoxialcanoicos herbicidas, con las cuales es a menudo conveniente combinar los de-

303151
- 3 -



5. rivados de hidroxibenzonitrilo, pueden incorporarse en dichos concentrados sin efectos perjudiciales para la solubilidad. En muchos casos, la solubilidad del derivado de hidroxibenzonitrilo es apreciablemente mayor en el disolvente mezclado que en cualquiera de los disolventes puros, separados.

10. De acuerdo con una primera característica de este invento, se proporciona una composición herbicida en forma de un concentrado que comprende, por lo menos, un derivado de benzonitrilo de la fórmula general:



20. en la que x representa un átomo de iodo o bromo, y M representa un metal alcalino, y opcionalmente, por lo menos, una sal de metal alcalino de un ácido fenoxialcanoico, herbicida, cuya sal de metal alcalino tenga una solubilidad en agua a 20°C, de, como mínimo, por lo menos 10% peso/volumen (calculada como ácido libre), disolviéndose el derivado o derivados de benzonitrilo y, si existe, la sal de metal alcalino del ácido fenoxialcanoico, en una mezcla homogénea disolvente constituida por agua y -
25. como mínimo un disolvente orgánico no-acídico, y suficientemente miscible con agua, para proporcionar mezclas homogéneas y estables con
30.



ella, que contengan, por lo menos, 10% en volúmen de agua, conteniendo la composición, como mínimo, 25% peso/volumen del derivado o derivados de bonzonitrilo, calculados al estado del fenol libre, junto con la sal o sales de metal alcalino, que existen, calculadas al estado de ácido libre, o sea, por lo menos el 25% peso/volumen de ingrediente activo total.

Los concentrados de este invento son de valor especial por ser estables en almacenamiento tanto a temperatura elevada como a temperatura reducida, por ser económicos en la cantidad de disolvente empleada, y por ser de uso conveniente ya que pueden diluirse sencillamente con agua a la concentración precisa en la solución de pulverización o rociado; además, son de fácil manipulación y de medición mas sencilla que las composiciones equivalentes, tales como polvos susceptibles de mojarse.

Estos concentrados, desde luego, pueden prepararse sencillamente mezclando la sal o sales de metal alcalino con una mezcla disolvente. Sin embargo, de acuerdo con una segunda característica de este invento, se proporciona un procedimiento para la preparación de composiciones herbicidas en forma de concentrados, que comprende: (1) el disolver o suspender un derivado de hidroxibenzonitrilo que es el 3,5-diiodo-4-hidroxibenzonitrilo, o el 3,5-dibromo-4-hidroxibenzonitrilo, o ambos, en un disolvente homogéneo constituido

303151



- 5 -

5. por uno o más disolventes orgánicos no-ácido, y suficientemente miscibles con agua para proporcionar mezclas homogéneas y estables con ella que contengan como mínimo 10% en volumen de agua y, opcionalmente agua; y (2) el añadir a la solución o suspensión preparada en la fase (1) un derivado de metal alcalino que convierte el derivado de hidroxibenzonitrilo en la sal de metal alcalino correspondiente, y si se desea o es preciso, una
10. nueva cantidad de agua, siendo las cantidades de disolvente orgánico y de agua, en total, que se obtengan una solución de la sal del metal alcalino del derivado de hidroxibenzonitrilo, en una mezcla homogénea disolvente constituida por agua
15. y el disolvente o disolventes orgánicos. En general, el disolvente homogéneo de la fase (1), está constituido por uno o mas disolventes orgánicos, y el derivado de metal alcalino de la fase (2) se añade en forma de solución acuosa. El derivado de
20. metal alcalino, por ejemplo, puede ser un hidróxido, carbonato o bicarbonato, por ejemplo el hidróxido sódico o potásico. Si se desea, puede incorporarse a la composición una sal de metal alcalino de un ácido fenoxialcanoico conocido, herbicida,
25. sal que sea por lo menos soluble en un 10% en agua a 20°C, sobre la base de peso/volumen, calculada en forma de ácido libre, bien añadiendo la sal - del ácido fenoxialcanoico como tal, o disolviendo el ácido fenoxialcanoico en el disolvente homogéneo
30. de la fase (1) y añadiendo a la fase (2) de-



rivado de metal alcalino suficiente para convertir el ácido fenoxialcanoico en la sal correspondiente de metal alcalino.

5. El procedimiento de este invento resulta especialmente ventajoso por hacer innecesario el aislar las sales de metal alcalino de los derivados de hidroxibenzonitrilo, y el manejarlas en estado sólido, en el que son altamente estornutatorios (o sea tienen un efecto irritante sobre la membrana mucosa).

10. Constituyen ejemplos de disolventes orgánicos comprendidos en la definición antes indicada, el alcohol tetrahidrofurfurílico, que es el preferido, las ketonas, por ejemplo acetona y metil etil ketona, los elkan-oles, con preferencia los que contienen cuatro átomos de carbono como máximo, por ejemplo alcohol etílico, alcohol metílico y glicol propilénico, y éteras monoalquílicos de glicol etilénico, por ejemplo éter monometílico de glicol etilénico. Otros disolventes útiles son, los disolventes de punto de ebullición mas elevado, formados por condensación de oxido de etileno con nonil u octilfenol, tales como éter de octil-fenol pologlicólico (EthylanOP), que son agentes de superficie activa o de mojadura, además de realizar las funciones normales de un disolvente. Estos materiales pueden reemplazar parte o todos, los disolventes orgánicos mas convencionales antes especificados, tal como el alcohol tetrahidrofurfurílico.

15.

20.

25.

30.

303151



- 7 -

La proporción de agua en el disolvente mezclado, que proporciona los mejores resultados, varia de un disolvente a otro, y en menor grado, de una sal a otra de la fórmula I. Cuando

5. Cuando el disolvente orgánico es la acetona, los concentrados, con preferencia, contienen de 20 a 50%, especialmente de 30 a 40%, de agua, en volúmen. Cuando el disolvente orgánico es la metil etil ketona, los concentrados, con preferencia contienen de 5 a 10%, especialmente alrededor del 10%, de agua, en volúmen. Cuando el disolvente orgánico es el éter monometílico de glicol etilénico, los concentrados, con preferencia, contienen de 5 a 40%, especialmente de 10 a 20% de agua, en volúmen. Cuando el alcohol etílico es el disolvente orgánico, los concentrados, con preferencia, contienen de 20 a 60%, especialmente de 20 a 40% de agua, en volúmen. Cuando el glicol propilénico es el disolvente orgánico, los concentrados contienen, con preferencia de 5 a 60%, especialmente de 10 a 40% de agua en volúmen. Cuando el disolvente orgánico es el alcohol tetrahidrofurfurílico, los concentrados con preferencia contienen por lo menos 5% y especialmente de 40 a 80% de agua, en volúmen.

30. Si se desea, los concentrados pueden contener un agente de mojadura, que puede ser del tipo anionico o no-aniónico, por ejemplo un sulfo-ricinoleato, un ester de ácido graso



- de un anhidrosorbitol que se haya transformado es soluble por eterificación de los grupos hidroxilo libres, por condensación con oxido de etileno, las sales de metal alcalino y alcalino-terreo de ácidos grasos de cadena larga, tal como sulfosuccinato de sodio eioctilo, y sales de metal alcalino y metal alcalino terreo, de derivados sulfúricos y sulfónicos, tales como lignosulfonatos de sodio y de calcio.
- 5.
10. La sal de metal alcalino de un ácido fenoxialcanoico conocido herbicida, que se incluye opcionalmente en los concentrados, ha de ser por lo menos soluble en un 10% en agua a 20°C. sobre la base de peso/volumen, calculada como ácido libre. Los ácidos fenoxialcanoicos adecuados, incluyen: ácido α -(4-cloro-2-metilfenoxi) propiónico (CMPP), ácido 4-cloro-2-metilfenoxiacético (MCPA), ácido γ -(2,4-diclorofenoxi)-n-butírico (2,4-DB), ácido γ -(4-cloro-2-metilfenoxi)-n-butírico (MCPB) y ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D). Las sales preferidas de metales alcalinos de ácidos fenoxialcanoicos, son las sales de sodio y de potasio de ácido α -(4-cloro-2-metilfenoxi) propiónico, ácido 4-cloro-2-metilfenoxiacético y ácido γ -(2,4-diclorofenoxi)-n-butírico, y la sal de litio del ácido 2,4-diclorofenoxiacético. En general es conveniente que la sal de metal alcalino y el derivado de hidroxibenzonitrilo y la sal del
- 15.
- 20.
- 25.
30. ácido fenoxialcanoico sean las mismas ya que en



- caso contrario puede haber una tendencia a que el derivado de hidroxibenzonitrilo desaparezca de la solución en forma de fenol libre. Las proporciones relativas de derivado de benzonitrilo y de ácido fenoxialcanoico, dependerán desde luego del empleo final del concentrado. En general, la relación ponderal de derivado de benzonitrilo (calculado como fenol libre) a sal de metal alcalino del ácido fenoxialcanoico (calculada como ácido libre) es de 1:1 a 1:15 y, con preferencia, de 1:1 a 1:4.
- 5.
- 10.

- Las tablas I a VI siguientes, son resúmenes de resultados experimentales que representa la solubilidad sorprendentemente elevada de las sales de metal alcalino de hidroxibenzonitrilos de la fórmula I en mezclas disolventes constituidas por agua y disolventes orgánicos como antes se ha definido. Las solubilidades indicadas en las tablas, se determinaron a 20°C y se indican sobre la base de peso/volumen, calculadas con respecto al peso equivalente del derivado de hidroxibenzonitrilo libre. En las Tablas, las distintas sales de 4-hidroxibenzonitrilo, se identifican como sigue.
- 15.
- 20.

8.873A es la sal sódica de 3,5-diiodo-4-hidroxibenzonitrilo.

25. 8873B es la sal potásica de 3,5-diiodo-4-hidroxibenzonitrilo.

8873C es la sal lítica de 3,5-diiodo-4-hidroxibenzonitrilo

30. 10064A es la sal sódica de 3,5-dibromo-4-hidroxibenzonitrilo.

373151
14 AGO 1961



10064B es la sal potásica de 3,5-dibromo-4-hidroxibenzonitrilo.

10064C es la sal lítica de 3,5-dibromo-4-hidroxibenzonitrilo.

5. Otras abreviaturas usadas son las siguientes:

MEK es la metil etil ketona

THKA es alcohol tetrahidrofurfurílico

MC es éter monometílico de glicol etilénico

Et OH es alcohol etílico

10. Me OH es alcohol metílico

PG es glicol propilénico.



TABLA I

30315

SOLUBILIDAD DE 8873A

Disolvente	Solubilidad en disolvente que contiene el % indicado de agua en volúmen.							
	0%	5%	10%	20%	40%	60%	80%	100%
Acetona	12.0	45.0	59.0	67.0	73.0	68.0	39.0	14.0
MEK	11.0	44.0	44.0					14.0
THFA	53.0	56.0	57.0	68.0	75.0	76.0	53.0	14.0
Mc	64.0	67.0	77.0	76.0	65.0	46.0	33.0	14.0
Et OH	7.4	12.6	20	38	42			14.0
PG	22.0	23.2	42.8	52.2	49.0	28.0	19.0	14.0



333151

TABLA II

SOLUBILIDAD DE 10064B

Disolvente	Solubilidad en disolvente que contiene el % indicado de agua en volumen.											
	0%	5%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	100%
Acetona	6.9		11.0	23.0	24.0		22.0		15.0		9.0	6.0
MEK	8.0	7.0	15.0									6.0
THFA	26.0	34.0	29.0	33.0		34.0		24.0		12.0		6.0
MC	13.0	26.0	26.0	33.0		16.0		14.0		9.0		6.0



303151

TABLA III

SOLUBILIDAD DE 8873B

Disolvente	Solubilidad en disolvente que contiene el % indicado de agua en volúmen.					
	0%	20%	40%	60%	80%	100%
Acetona	6.0	56.0	60.0	48.0	27.0	11.0
THFA	75.0	84.0	82.0	78.0	41.0	11.0
MC	77.0	71.0	68.0	48.0	20.0	11.0
Et OH	6.7	16.9	24.6	19.4	11.8	11.0



303151

TABLA IV

SOLUBILIDAD DE 10064A

Disolvente	Solubilidad en disolvente que contiene el % indicado de agua en volumen.							
	0%	5%	10%	20%	40%	60%	80%	100%
Acetona	8.0	5.0	8.0	15.0	18.0	14.0	9.0	4.0
THFA	43.0	51.0	46.0	41.0	31.0	19.0	10.0	4.0

TABLA V

SOLUBILIDAD DE 8873G

Disolvente	Solubilidad en disolvente que contiene el % indicado de agua en volumen.				
	0%	20%	50%	80%	100%
Me OH	71		83.		16.
Acetona	9.3	65.3			16
THFA	45.2	43.6	47.0	48.2	16

TABLA VI

SOLUBILIDAD DE 10064C

Disolvente	Solubilidad en mezcla de disolvente que contenia en volumen el % de agua indicado				
	0%	10%	20%	50%	100%
THFA	31.8	47.8	38.0	36.2	7.6



- Las tablas VII a XIV siguientes, con resúmenes de experimentos realizados para determinar los puntos de cristalización de composiciones que contenían un total de 40% peso/volumen de un derivado de hidroxibenzonitrilo de la Formula I (calculado el estado de fenol libre) y una sal de metal alcalino de un ácido fenoxialcanoico (calculada en forma de ácido libre). El punto de cristalización es la temperatura a que empiezan a separarse cristales, y es importante, por ser muy conveniente para que un concentrado esté en forma de una solución completa de tal modo que se halle siempre presente una cantidad controlada de material activo.
- 5.
- 10.

Las abreviaturas usadas en las Tablas VII a XIV son las anteriormente indicadas, además de las siguientes.

15.

- 8873 es 3,5-diiodo-4-hidroxibenzonitrilo
10064 es 3,5-dibromo-4-hidroxibenzonitrilo
CMPP es ácido -(4-cloro-2-metilfenoxi)propiónico.
- 20.
- MCPA es ácido 4-cloro-2-metilfenoxiacético
2,4-DB es ácido -(2,4-diclorofenoxi)-n-butírico.
- MCPB es ácido -(4-cloro-2-metilfenoxi)-n-butírico.
- 25,
- 2,4-D es ácido 2,4-diclorofenoxiacético.

El disolvente usado en los experimentos resumidos en las Tablas VII a XIV es una mezcla de THFA y agua, y las cifras entre paréntesis, en las Tablas, son los porcentajes de THFA (sobre la base de volumen/

30.



volúmen) en la composición. Las temperaturas, se in
dican en grados centígrados.

30315



TABLA V II

303151

COMPOSICION QUE CONTIENEN SALES DE CMPP Y 8873

Relacion CMPP/8873	1:1		3:1			7:1		15:1	
	Como sales de Na	Como sales de K	Como sales de Na	Como sales de K	Como sales de CMPP +sal de K 8873	Sal del Na	Sal de K	Sal de Na	Sal de K
Punto de cristaliza ción de la solución en disol- ventes mez clados	-20º (407)	-21º (38.5)	-15º (27.5)	-16º (27.5)	-16º (27.5)	-16.5º (40)	-16.0º (26)	-15º (25.0)	-16.5º (21)
Punto de cristaliza ción de la solución en agua so la	>+20º	>+20º	-5º	-5º	-5º	-5º	-6º	-5º	-6º

Estos resultados no son afectados por la presencia de 10% peso/
volumen de agentes de mojadura (dinonilsulfosuccinatosódico, a continua-
ción denominado Monozol N)



TABLA VIII

COMPOSICIONES QUE CONTIENEN SALES DE CMPP Y 10064

Relación CMPP/10064	1:1		3:1		7:1		15:1	
	Como sales de Na	Como sales de K	Como sales de Na	Como Sales de K	Como sales de Na	Como sales de K	Como sales de Na	Como sales de K
Punto de cristaliza ción de la solución en disol- ventes mez clados	> 20 ^o *** (33)	-17 ^o (33)	-13 ^o (23.5)	-14 ^o (22.5)	-16 ^o (25)	-13 ^o (21.5)	-13 ^o (19)	-15 ^o (21)
Punto de cristaliza ción de la solución en agua so la	> 20 ^o ***	> 20 ^o	> 20 ^o	+20 ^o	+20 ^o	+20 ^o	+8 ^o	-6 ^o

* - Al diluir a 20% peso/volumen con THFA, el punto de cristalización es - 15^o

*** - Al diluir a 5% peso/volumen con agua, el punto de cristalización es +5^o.



TABLA IX

COMPOSICIONES QUE CONTIENEN SALES DE MCPA Y 8873

Relacion MCPA/8873	1:1		3:1		15:1	
	Como sales de Na	Como sales de K	Como sales de Na	Como sales de K	Como sales de Na	Como sales de K
Punto de cristaliza ción de la solución en THFA acuoso	-10° (25)	-18° (35.5)	-15° (31,5)	-15° (25)	-13° (25)	-15° (25)
Punto de cristaliza ción de la solución en agua so la	+7°	>+20°	-14°	-14°	+20°	-5°



TABLA X

303451

COMPOSICIONES QUE CONTIENE MCPA Y 10064 EN FORMA DE SALES DE POTASIO

Relacion MCPA/10064	1:1	3:1	15:1
Punto de cristalización de la solución en disol ventes mezclados	-15° (30)	-12° (20)	-12° (18)
Punto de cristalización de la solución en agua sola	>+20°	>+20°	-5°



TABLA XI

3-3151

COMPOSICIONES QUE CONTIENEN SALES DE 2,4-DB Y 10064

Relacion 2,4-DB/10064	1:1		4:1		15:1	
	Como sales de Na	Como sales de K	Como sales de Na	Como sales de K	Como sales de Na	Como Sales de K
Punto de cris- talización de la solución en disolven- tes mezclados	-8º (37)	-19º (37)	-17º (31)	-19º (31)	-18º (29.5)	-19º (29.5)
Punto de cris- talización de la solución en agua sola	>+20º	>+20º	>+20º	>+20º	+13º	-3º



TABLA XII

303151

COMPOSICIONES QUE CONTIENEN SALES DE 2,4-DB y 8873

Relación 2,4-DB/8873	1:1		15:1	
	Como sales de Na	Como sales de K	Como sales de Na	Como sales de K
Punto de cristalización de la solución en disolventes mezclados	-24° (39.5)	-25° (40)	-18° (32)	-20° (30.5)
Punto de cristalización de la solución en agua sola	+14°	> +20°	-2°	-3°



364

TABLA XIII

303151

COMPOSICIONES QUE CONTIENEN SALES DE MCPB Y 8873

Relacion MCPB/8873	1:1		15:1	
	Como sales de Na	Como sales de K	Como sales de Na	Como sales de K
Punto de cristalización de la solución en disolventes mezclados	-18° (35)	-20° (35)	-14° (25)	-16° (25)
Punto de cristalización de la solución en agua sola	+15°	+5°	-3°	+12°



TABLA XIV

30317

COMPOSICIONES QUE CONTIENEN SALES DE MCPB Y 10064

Relacion MCPB/10064	1:11		4:1		15:1	
	Como sales de Na	Como Sales de K	Como Sales de Na	Como sales de K	Como sales de Na	Como sales de K
Punto de cristali- zación de la solu- ción en disolven- tes mezclados	-26° (46)	-17° (30)	-18° (30)	-14° ^{o*} (23.5)	-12° (22)	-14° (21)
Punto de cristali- zación de la solu- ción en agua sola	>+20°	>+20°	>+20°	>+20°	>+20°	-5°

* - No afectado por la presencia de agente de mojadura (10% peso/
volúmen) (Monoxol N).

30315



La Tabla 15 indica las solubilidades de distintas mezclas de sales de metal alcalino de ácido fenoxialcanoico y compuestos de fórmula I, en THFA, acuosos. Las solubilidades y las relaciones ponderales se calculan sobre la base de fenol y ácido libres, midiéndose las solubilidades a 20°C. Las abreviaturas utilizadas son las antes indicadas.

303150

TABLA XV

M E Z C L A			Solubilidad de la mezcla (% peso/volumen de ingredientes activo total)		
Componente 1º compuesto de Fórmula I	Componente 2º sal de ácido fenoxialcanoico II	Relacion ponderal de ingre dientes activos, II/L	Solubili dad en THFA puro	Solubili dad en agua	Solubilidad en mezcla THFA/agua, 1/1, volúmen/ volúmen.
8873A	MCPA (Na sal)	1:1	35	37	57
8873A	MCPA (Na sal)	3:1	33	35	40
10064B	MCPA (K sal)	1:1	32	10	42
10064B	MCPA (K sal)	4:1	45	26	50
10064B	2,4-DB (Ksal)	1:1	35	20	47
10064B	2,4-DB (K sal)	4:1	35	23	47
10064B	2,4-DB (K sal)	15:1	26	44	57
8873A	MCPB (Na sal)	1:1	42	32	47
10064B	MCPB (Na sal)	1:1	40	20	50
10064B	CMPP (Na sal)	3:1	38	15	57
8873A	CMPP (Na sal)	3:1	32	43	64

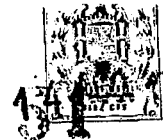


La Tabla XVI representa la solubilidad de una mezcla de 10064B y la sal potásica de 2,4-DB (1:1/en peso sobre la base de fenol y ácido libres) en agua y THFA y mezclas de fenol y ácido libres.

TABLA XVI

Solubilidad en disolvente que contenia el porcentaje indicado de THFA en volúmen					
0%	20%	31%	42%	50%	100%
23.5	40	40	46	57	35

Los resultados anteriores indican claramente que las distintas mezclas de las sales de ácido fenoxialcanoico y compuestos de 4-hidroxibenzonitrilo de la fórmula I, son más solubles en los disolventes mezclados que en cualquiera de los disolventes puros, solos.



5. La Tabla XVII indica los puntos de cristalización de soluciones de 2,4-D y 8873 (en forma de sales de litio) en mezclas de agua y THFA, in dicándose entre parentesis el porcentaje en volúmen de THFA en el disolvente mezclado. Las solubilidades y las relaciones se basan sobre el fenol y el ácido libres.



TABLA XVII

303151

Relacion ponderal 2,4- D/8873		1:1.5	1:1	1.5:1	2:1	7:1	15:1
Punto de cristalización de la solución en disolventes mezclados	25% peso/volumen ingredientes activos	-8.3° (25)			-5.5° (15)		-7.6° (15) -7.8° (20)
	50% peso/volumen ingredientes activos	-6.95° (15)	-18.7° (35)	-20.7° (35)	-16.7° (30)*	25° (40)	-8.8° (15)
Punto de cristalización de la solución en agua sola	25% peso/volumen ingredientes activos	alrededor de +25°			-2.4°		+25° alrededor de +25°
	50% peso/volumen ingredientes activos	>+25°	>+25°	>+25°	>+25°	>+25°	

* Una solución análoga con un 5% peso/volumen de Ethylan GP, tiene un punto de cristalización de 18,35°.



5.

La Tabla XVIII indica los puntos de cristalización de las soluciones de 2,4-D y 10064 (en forma de sales de litio) en mezclas de agua y THFA, indicándose entre paréntesis el porcentaje en volumen de THFA en el disolvente mezclado. Las solubilidades y las relaciones se basan sobre el fenol y el ácido libres.



303151

TABLA XVIII

Relación 2,4-D/10064		1:1.5	1:1	1.5:1	2:1	7:1	15:1
Punto de cristalización de la solución en disolventes mezclados	25% peso / volumen <u>in</u> gredientes activos	-18.0 ^o * (40)		-9.45 ^o (25)		-8.9 ^o (20)	-7.5 ^o (20)
	50% peso / volumen <u>in</u> gredientes activos		-24.3 ^o (35)	<-25 ^o * (35)	-28 ^o (35)		
Punto de cristalización de la solución en agua sola	25% peso / volumen <u>in</u> gredientes activos			>+25 ^o		-1.6 ^o	-0.9 ^o
	50% peso / volumen <u>in</u> gredientes activos	>+25 ^o	>+25 ^o	>+25 ^o	>+25 ^o		

* Una solución análoga con 15% volumen/volumen de THFA, tenía un punto de cristalización superior a + 25^o.



La Tabla XIX indica el efecto sobre los puntos de cristalización de la adición de éster de octilfenol poliglicólico (identificado como Ethylan CP a las soluciones de distinto hidroxibenzonitri-
5. los de la fórmula I y mezclas de los mismos, con sales de metal alcalino de ácidos fenoxialcanoicos en agua, y mezclas de agua y THFA. Las abreviaturas utilizadas en la Tabla son las anteriormente indicadas, las temperaturas figuran en grados centígrados;
10. las concentraciones de hidroxibenzonitri- los de fórmula I y de sales de metal alcalino de ácidos fenoxialcanoicos, se calculan sobre la base de fenol y ácido libres.

303151

- 33 -



TABLA XIX

Solutos y concentraciones % peso/volumen	Disolventes (los porcentajes dados se basan en el disolvente total)	Punto de cristalización de solución sin Ethylan CP	Punto de cristalización de solución con el porcentaje indicado, en peso de Ethylan Cp.
40% 8873A	Agua conteniendo 40% de THFA volumen/volumen	-13.9º	-16.8º (8%)
25% 10064B	" "	-15.4º	-17.3º (5%)
30% MCPA (Na) + 20% 8873A	Agua conteniendo 25% de THFA volumen/volumen	-13.7º	-16.0º (5%)
40% CMPP (Na) + 10% 8873A	" "	-19.5º	<-25.0º (10%)
30% 2,4-D(Li) + 20% 8873C	Agua conteniendo 30% de THFA volumen/volumen	-16.7º	-18.4º (5%)
40% CMPP(K) + 10% 8873B	Agua	-8.5º	-9.0º (10%)
40% CMPP(Li) + 10% 8873	"	-7.5º	-9.9º (10%)



5. En otro experimento, el punto de cristalización de una mezcla de 40% peso/volumen de una mezcla 1:1 de sales sódicas de MCPA y 8873 en una mezcla de agua y MC (25% en volumen) se comprobó que era de $-13,5^{\circ}$. Con MC anhidro, no se obtiene solución 20° .

10. Los Ejemplos siguientes aclaran este invento. Cuando en los ejemplos se citen cantidades de sales de metal alcalino, estas cantidades, en realidad, se refieren a la cantidad de fenol o ácido fenoxialcanoico libres, contenidos en dichas sales.

EJEMPLO I

15. Se prepara un concentrado con los productos siguientes.

- Acido 2-(4-cloro-2-metilfenoxi)propiónico (como sal sódica) 30 g

3,5-dibromo-4-hidroxibenzonitrilo (como sal sódica) 10 g

Alcohol tetrahidrofurfurílico 25 cc

20. Agua hasta el 100% en volumen

25. Agitando los componentes anteriores juntos, a la temperatura ambiente, hasta obtenerse una solución. Este concentrado tiene un punto de cristalización de -15°C y puede diluirse directamente con agua para pulverizar o rociar como herbicida.

30. La presencia del alcohol tetrahidrofurfurílico, es esencial para obtener una solución satisfactoria, dado que cuando se omite de esta lista, no se obtiene una solución completa ni aún a $+20^{\circ}\text{C}$. La dilución de este concentrado, cuando no contiene



1304

5. alcohol tetrahidrofurfurílico y contiene el 10% peso/volumen de ingrediente activo (o sea cuatro veces la dilución) sigue proporcionando una composición insatisfactoria, con un punto de cristalización superior a 0°C.

10. Puede obtenerse un concentrado igualmente satisfactorio, substituyendo las sales sódicas de la lista anterior, por las sales potásicas correspondientes. También en este caso la composición sin alcohol tetrahidrofurfurílico, dejará de formar una solución completa y , por tanto, resultará inadecuado para uso como concentrado herbicida.

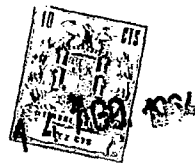
15. En la práctica, es más conveniente preparar estas soluciones mezclando el ácido libre y el fenol libre en la mezcla disolvente, y añadiendo el hidroxido de metal alcalino, el carbonato o bicarbonato adecuados de tal modo que la neutralización se realice durante la preparación del concentrado. Este procedimiento evita la preparación de las sales separadas, y permite el empleo de ácido y fenol sin secar.

20.

EJEMPLO 2

25. Siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 1, en el que como materiales de partida se utilizan el ácido y el fenol libres, pero empleando 35 g de ácido 2-(4-cloro-2-metilfenoxi)propiónico en lugar de 30 g, y 5 g de 3,5-dibromo-4-hidroxibenzo-nitrilo, en lugar de 10 g, la solución obtenida posee características análogas de solubilidad a las indicadas en el Ejemplo 1, tanto para las prepara-

30.



ciones con sal de sodio como para las de sal de potasio. También en este caso es esencial la presencia de alcohol tetrahidrofurfurílico, para obtener soluciones con 40% peso/volumen de ingrediente activo.

5.

El concentrado de este Ejemplo, puede diluirse directamente con agua, para el rociado o pulverización.

EJEMPLO 3

- | | | |
|-----|------------------------------------|-------|
| 10. | Acido 4-cloro-2-metilfenoxiacético | 30 g |
| | 3,5-dibromo-4-hidroxibenzonitrilo | 10 g |
| | Alcohol tetrahidrofurfurílico | 20 cc |

- Los componentes anteriores se mezclan entre si y se convierten a la sal potásica por la adición de solución 4N de hidroxido potásico (46,5 cc) que proporciona 100 cc de solución. La solución así obtenida es un líquido móvil con un punto de cristalización de -12°C. La solución correspondiente en la que se omite el alcohol tetrahidrofurfurílico, no proporciona solución completa ni aún a +20°C. Este concentrado puede diluirse directamente con agua para el rociado.
- 15.
- 20.

EJEMPLO 4

- Se prepara el concentrado con los componentes siguientes:
- | | | |
|-----|--|-------|
| 25. | Acido 4-(2,4-diclorofenoxi)butílico (como sal sódica o potásica) | 32 g |
| | 3,5-dibromo-4-hidroxinitrilo (como sal sódica o potásica) | 8 g |
| 30. | Alcohol tetrahidrofurfurílico | 31 cc |



Agua hasta el 100% en volúmen.

- La solución se obtiene por simple agitación de los componentes juntos, a la temperatura ambiente. Como variante, las sales pueden prepararse " in situ " por la adición de la cantidad adecuada de alcali de fenol y el ácido libres, los puntos de cristalización de las soluciones de sal sódica y potásica, son inferiores a -15°C , mientras que sin el alcohol tetrahydrofurfurílico, no se obtienen soluciones a $+20^{\circ}\text{C}$ y aun diluyendo esta solución a 20% peso/volúmen de ingrediente activo, su punto de cristalización es tan elevado como 0°C . El efecto solubilizante del alcohol tetrahydrofurfurílico, se aclara mejor por el hecho de que una mezcla de 8 g (al estado de ácido y fenol libres) de las sales de potasio del ácido 4-(2,4-diclorofenoxi)butílico y 3,5-dibromo-4-hidroxibenzonitrilo en la relación anterior, precisa 35 cc de agua para obtener solución a 20°C , mientras que solo se precisa 17 cc de una solución de 31% volúmen/volúmen de alcohol tetrahydrofurfurílico en agua, para llevar a cabo la solución. Si se utiliza alcohol tetrahydrofurfurílico anhidro, se precisa 23 cc para llevar a cabo la solución completa. Así, la solubilidad en los disolventes mezclados, es mayor que en cualquiera de los disolventes puros, solos.
5.
10.
15.
20.
25.

Este concentrado puede diluirse directamente con agua para rociar.

EJEMPLO 5

30. Se prepara un concentrado con 40% peso/volú



men de ingredientes activos o herbicidas, por medio de la mezcla siguiente

- | | | |
|----|---|--------|
| | Ácido 2-(4-cloro-2-metilfenoxi)propionico | 20g |
| | 3,5-diiodo-4-hidroxibenzonitrilo | 20g |
| 5. | alcohol tetrahidrofurfurilico | 40cc |
| | solución 4N de hidroxido sódico | 36,8cc |

- El concentrado se obtiene sencillamente por agitación de los componentes anteriores juntos, y el volumen es de 100 cc. El concentrado así obtenido es una solución móvil con un punto de cristalización inferior a -20°C . La solución correspondiente en la que el alcohol tetrahidrofurfurilico se substituye por una cantidad análoga de agua, no proporciona solución completa a 20°C y aun diluyendo la solución ulteriormente con agua para que contenga solamente 20% peso/volumen de ingredientes activos (o sea diluida a volumen doble) la solución tiene un punto de cristalización insatisfactorio de aproximadamente 0°C .

20. Cuando el concentrado se prepara como acaba de describirse, pero utilizando la cantidad equivalente de solución 4N de hidroxido potásico en lugar de la solución de hidroxido sódico, se produce también una solución satisfactoria con un punto de cristalización de -20°C . También en este caso, la solución correspondiente en la que el alcohol tetrahidrofurfurilico se substituye por una cantidad análoga de agua, tiene un punto de cristalización superior a 20°C y además la dilución para duplicar el volumen solo reduce el punto de cristalización a $+1^{\circ}\text{C}$.



5. Como variante, estas soluciones pueden prepararse convenientemente mezclando el ácido y el fenol libres en la mezcla disolvente, y añadiendo el hidroxido de metal alcalino adecuado el carbonato o el bicarbonato, en forma sólida. Este procedimiento evita tambien la preparación de las sales separadamente y permite ademas el empleo de ácido y fenol libres sin secar, con lo cual se consigue ulteriores economias.

10. El concentrado anterior puede diluirse directamente con agua, para usarse como herbicida.

EJEMPLO 6

15. Siguiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, en el que se utilizan como materiales de partida el fenol y el ácido libres, pero empleando 3,5-diiodo-4-hidroxibenzonitrilo en lugar de 3,5-dibromo-4-hidroxibenzonitrilo, se obtiene una solución de sal de sodio o de potasio que contiene el 40% peso/volumen de ingredientes activo total. Estos concentrados tienen puntos de cristalización de -15°C y pueden diluirse directamente con agua para usarse como herbicidas.

20. Pueden obtenerse otras soluciones concentradas, igualmente estables, con distintas relaciones de ácido 2-(4-cloro-2-metilfenoxi)propiónico (CMFP) y 3,5-diiodo-4-hidroxi-benzonitrilo (8873), pero manteniendo el contenido total de ingrediente activo al 40% peso/volumen asi como con una relación de 7;1 de CMFP a 8873, el punto de cristalización de la solución es de -16°C con ambas soluciones, la de

25.

30.



5. sal de sodio y la de sal de potasio. Para soluciones con una relación de CMPP/8873 de 15:1, el punto de cristalización para la solución de sal de sodio es de -15°C , mientras que la solución correspondiente de sal potásica, tiene un punto de cristalización de -16°C . Pueden obtenerse también soluciones análogas de una mezcla de sal potásica, una y de sal sódica otra, pero estas soluciones no ofrecen ventajas especiales sobre las que contienen las sales sencillas de sodio o de potasio.
- 10.

- La incorporación de un agente de mojadura, por ejemplo 4 g de dioctilsulfosuccinato sódico, puede llevarse a cabo añadiendo este material al preparar el concentrado. La presencia del agente de mojadura no afecta perjudicialmente la solubilidad de los componentes ni el punto de cristalización del concentrado.
- 15.

EJEMPLO 7

- Se prepara un concentrado con los ingredientes siguientes.
- 20.

Acido 4-cloro-2-metilfenoxiacético 15 g
3,5-diiodo-4-hidroxibenzonitrilo 10 g
solución 2N de hidroxido sódico cantidad

teórica

25. alcohol tetrahidrofurfurílico hasta 100 cc
agitando estos ingredientes juntos hasta obtener una solución. Este concentrado contiene 25% peso/volumen de ingredientes activos de mezcla herbicida y puede diluirse directamente con agua para utilizarse como herbicida. Para proporcionar un control
- 30.



3.3151
perfeccionado de las hierbas, puede incorporarse al concentrado un agente de mojadura, tal como dioctil-sulfosuccinato sódico.

EJEMPLO 8

Una mezcla de 9,22 g de las sales potásicas de ácido 4-(2,4-diclorofenoxi)butirico, (2,4-DB) y 3,5-dibromo-4-hidroxibenzonitrilo (10064) correspondientes a una relación de 4:1 (2,4-DB/10064), se sacudió a 25°C con 20 cc de alcohol tetrahidrofurfurílico (THFA), acuoso, hasta obtener una solución completa o que no se disolvieron mas cantidades de sal. El efecto solubilizante aumentado del disolvente - mezclado, se indica en la Tabla siguiente:



303151

% Vol/vol de THFA en solvente

Resultado

0	No completamente soluble
5	"
10	Solución casi completa
20	" "
40	" "
100	No completamente soluble

La solubilidad de esta misma mezcla de herbicidas en alcohol tetrahidrofurfurílico (THFA) acuoso se determinó, obteniéndose las cifras aproximadas siguientes:

% Vol/vol de THFA en solvente

% Solubilidad (como ingrediente activo)

0	23,5
31	40
42	46
50	50
100	35



EJEMPLO 9

- Se mezclaron 4 g de 3,5 -diiodo-4-hidroxi-benzonitrilo, con varias cantidades de alcohol tetrahidrofurfurílico, y 2,7 cc de solución acuosa
5. 4N de hidroxido sódico. Se realizó una solución rápida, con desprendimiento de calor. La solución se dejó enfriar y se aumentó hasta 10 cc con agua. Si se desea un agente de mojadura, puede disolverse Aerosol OT (0,4) en el alcohol tetrahidrofurfurílico (con caldeo y enfriamiento posterior) antes de
10. la adición al 3,5-diiodo-4-hidroxibenzonitrilo, o puede disolverse 0,4 de aerosol OT (por agitación) en la solución, antes de que el volumen se eleve finalmente a 10 cc con agua.
15. Los resultados obtenidos con las distintas cantidades de alcohol tetrahidrofurfurílico (THFA) empleadas, son como sigue (todas las soluciones con tienen sal sódica equivalente a 40% peso/volumen de fenol libre.



300451
Notas

Cantidad de THFA empleado, cc	% de THFA (vol/vol con respecto a la solución)	
2	20	Sin incorporación de agentes de mojadura. Rápido posado de sólido en almacenamiento, a -10°C
3	30	Preparada con y sin agentes de mojadura. en ambos casos, ligero depósito de sólido que se presentó después de 4 a 5 días a -10°C
4	40	Preparada con y sin agente de mojadura. En ambos casos no se presentó depósito de sólido después de 14 días a -10°C.

5. En todos los casos se diluyó 1 cc de solución a 20 cc con agua. En ausencia de agente de mojadura, las soluciones diluidas eran claras y brillantes; en presencia de algunos agentes de mojadura, las soluciones eran ligeramente turbias.

303151



EJEMPLO 10

5. Procediendo como se ha descrito en el Ejemplo 9, se preparó una solución de 4 g de 3,5-diodo-4-hidroxibenzonitrilo, 5 cc de éter monometílico de glicol etilénico y 2,7 cc de solución 4N de hidroxido sódico, y agua hasta 10 cc. Esto proporciona una solución al 40% peso/volumen, con respecto al 3,5-diodo-4-hidroxibenzonitrilo, y 50% volumen/volumen con respecto al éter monometílico de glicol etilénico en la solución.

10.

La solución no depositó sólido almacenada a -10°C durante 11 días.

EJEMPLO 11

- | | | |
|-----|---------------------------------|-----------------------|
| 15. | Acido 2,4-diclorofenoxiacético | 30 g |
| | 3,5-diodo-4-hidroxibenzonitrilo | 20 g |
| | alcohol tetrahidrofurfurílico | 40 cc |
| | hidroxido lítico hidratado | 8,2 g |
| | agua | hasta 100% en volumen |

20. La cantidad de hidroxido lítico hidratado, 8,2 g, se suspendió en 10 a 20 cc de agua y se añadieron sucesivamente, con agitación, 40 cc de alcohol tetrahidrofurfurílico, 30 g de ácido 2,4-diclorofenoxiacético y 20 g de 3,5-diodo-4-hidroxibenzonitrilo, controlandose el pH (por adición gota a gota, como fué preciso, de una solución acuosa al 5% peso/volumen de hidroxido lítico hidratado) de tal modo que el pH fuera de 7 a 8 cuando todo el sólido se hubo disuelto. El volumen de la solución se elevó a 100 cc con agua y se filtró para dar un líquido móvil con un punto de cristalización inferior a -25°C.

25.

30.



Este concentrado puede diluirse directamente con agua para usarse como herbicida.

EJEMPLO 12

- Procediendo como se ha descrito en el Ejemplo 11 pero empleando distintas cantidades relativas de ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) y 3,5-diiodo-4-hidroxibenzonitrilo (8873), pueden obtenerse soluciones igualmente estables con diferentes relaciones de 2,4-D a 8873, pero conservando los ingredientes activos totales al 50% peso/volumen.
5. Así, con una relación de 1:1 de 2,4 D a 8873, y una concentración de 35% volumen/volumen de alcohol tetrahidrofurfurílico (THFA) en la solución, el punto de cristalización es de $-20,7^{\circ}\text{C}$.
10. Para una solución con una relación de 2:1 de 2,4-D/8873, y una concentración de THFA de 15% volumen/volumen en la solución, el punto de cristalización es de $-8,8^{\circ}\text{C}$.
- 15.

EJEMPLO 13

- Procediendo como se ha descrito en el Ejemplo 11, pero utilizando distintas cantidades relativas de ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) y 3,5-diiodo-4-hidroxibenzonitrilo 8873 pueden obtenerse soluciones igualmente estables con distintas relaciones de 2,4-D a 8873 y en las que el contenido total de ingredientes activo sea de 25% peso/volumen.
20. Así, como una Relación de 7:1 de 2,4-D a 8873, y una concentración de alcohol tetrahidrofurfurílico (THFA) de 20% volumen/Volumen en la solución, el punto de cristalización es de $-7,6^{\circ}\text{C}$.
25. Para una solución análoga con una relación de 2,4-D/8873 de 15:1, con un
- 30



contenido de concentración idéntica de THFA, el punto de cristalización es de $-7,8^{\circ}\text{C}$.

EJEMPLO 14

5. Procediendo como se describe en el Ejemplo 11, pero substituyendo el 3,5-diiodo-4-hidroxibenzo-nitrilo por una cantidad análoga de 3,5-dibromo-4-hidroxibenzonitrilo (10064 y utilizando solo 35 cc de alcohol tetrehidrofurfurílico, se obtuvo un líquido estable, móvil, con un punto de cristalización inferior a -25°C . Este concentrado puede diluirse directamente con agua para usarse como herbicida.

10.

EJEMPLO 15

15. Procediendo como se describe en el Ejemplo 14, pero empleando cantidades relativas diferentes de ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) y 3,5-dibromo-4-hidroxibenzonitrilo (10064) pueden obtenerse soluciones igualmente estables, con diferentes relaciones de 2,4-D a 10064 y conservando el total de ingredientes activos a 50% peso/volumen. Así, con una relación de 2,4-D a 10064, de 1:1, el punto de cristalización es de $-24,3^{\circ}\text{C}$, y para una relación de 2:1 de 2,4-D a 10064, el punto de cristalización de la solución es de -28°C .

20.

EJEMPLO 16

25. Procediendo como se describe en el Ejemplo 14, pero usando distintas cantidades relativas de ácido 2,4,diclofenoxiacético (2,4-D) y 3,5-dibromo-4-hidroxibenzonitrilo (10064, pueden obtenerse soluciones estables con diferentes relaciones de 2,4-D a 10064 y en las que el total de ingredientes activos sea de 25%

30.



104

peso/volumen. Asi, con una relación de 2,4-D a 10064, de 7:1, y una concentración de alcohol tetrahidrofurfurílico (THFA) de 204 volumen/volumen en la solución el punto de cristalización es de -8,9°C. Para una solución análoga, con una relación de 15:1 de 2,4-D/10064 con una concentración idéntica de THFA, el punto de cristalización es de -7,8°C.

N O T A

10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, asi como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles a modificaciones de detalle en cuanto no altere su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con fechas 24 de septiembre de 1963 y 17 de diciembre de 1963 bajo los números 37585/63 y 49861/63, acogiendose por tanto a los beneficios que conceden los convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita la Patente de Invención por 20 años de España sobre "Procedimiento para la preparación de una composición herbicida en forma de un concentrado"; caracterizandose por lo siguiente:
25. 1.-"Procedimiento para la preparación de una composición herbicida en forma de un concentrado", - caracterizado por: (1) disolver o suspender un derivado de hidroxibenzonitrilo que sea 3,5-diodo-4-hidroxibenzonitrilo, o 3,5-dibromo-4-hidroxibenzonitrilo,
30. lo, o ambos, en un disolvente homogéneo constituido



- por uno o mas disolventes orgánicos no-ácidos y suficientemente miscibles en agua para dar mezclas estables homogéneas con ella, que contengan como mínimo 10% en volúmen de agua, y opcionalmente agua; y
5. (2) añadir a la solución o suspensión preparada en la fase (1) un derivado de metal alcalino que convierta el derivado de hidroxibenzonitrilo en la sal de metal alcalino correspondiente, y si se desea o es preciso, otra cantidad de agua; al disolvente orgánico y la cantidad total de agua siendo tal que se
10. obtenga una solución de la sal de metal alcalino del derivado de hidroxibenzonitrilo, en una mezcla homogénea de disolventes constituida por agua y el disolvente o disolventes orgánicos.
15. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el disolvente homogéneo de la etapa (1) consiste en uno o mas disolventes orgánicos y porque en la etapa (2) se añade una solución acuosa de un hidroxido, carbonato o bicarbonato de
20. metal alcalino.
25. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el disolvente orgánico es acetona, metil etil ketona, un alcanol que contenga como máximo 4 átomos de carbono, alcohol tetrahydrofurfurílico, un éter alquílico inferior de glicol etilénico, o un condensado de oxido de etileno con octil o nonil fenol.
30. 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por incorporarse a la composición una sal de metal alcalino de



un ácido fenoxialcanoico, herbicida, siendo la sal de metal alcalino del ácido fenoxialcanoico soluble en agua, por lo mwnos en un 10%, a 20°C, sobre la base de peso/volúmen, calculado como ácido libre.

5. "Procedimiento para la preparación de una composición herbicida en forma de un concentrado"; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

10. Esta memoria consta de CINCUENTA hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

14 AGO. 1934

MAY & BAKER LIMITED

J. GOMEZ AGUILO Y MOJER