

32559

PATENTE DE INVENCION

Le A 9698-Sp.



Memoria Descriptiva

sobre

"Procedimiento para la preparación de la sal monometilamonio del ácido 2,4-dicloro fenoxipropiónico"

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
entidad alemana, residente en: Leverkusen-
Bayerwerk, ALEMANIA.

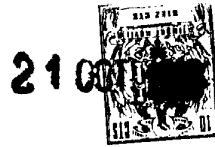
=====

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de herbicidas a base de una nueva sal de alquilamonio del ácido 2,4-dicloro fenoxipropiónico en forma sólida como sustancia activa herbicida.

5.



- Ya se ha dado a conocer que sales del ácido 2,4-diclorofenoxipropiónico, por ejemplo, las sales alcalinas, las sales de alquilaminas y las sales de dialquilaminas, en forma de soluciones acuosas, pueden ser
5. utilizadas como herbicidas (compárese por ejemplo, la Patente austriaca Nº 217.241, la Patente suiza Nº 372.191 y la Patente francesa Nº 1.184.025). Estas soluciones de sales son preparadas del ácido 2,4-diclorofenoxipropiónico y de cantidades estequiométricas de los correspondientes hidróxidos de álcalis, respectivamente de
 10. las correspondientes aminas en agua y son puestas en el mercado después del ajuste a una determinada concentración de la sustancia activa. Para la preparación de los líquidos herbicidas rociables, listos para el uso,
 15. éstas soluciones acuosas son diluidas con agua a la deseada concentración de aplicación.
- Los preparados acuosos de sustancias activas presentan, en comparación con los preparados sólidos, en la práctica inconvenientes considerables.
20. Los envases y el transporte de las soluciones acuosas son substancialmente más costosas y más difícilmente realizables que en el caso de sustancias sólidas. Además en cuanto a las soluciones acuosas, en el invierno, existe el peligro de una congelación. Además, existe la posibilidad de que las sustancias activas se precipitan por
 25. cristalización a temperaturas bajas, inferiores al límite de solubilidad. En esto ha de verse un problema especial. Por lo general, las soluciones acuosas de sustancias activas son puestas en el mercado en forma muy concentrada para hacer economía en los costos del transpor-
 - 30.



te. Tales soluciones acuosas, sin embargo, son particularmente sensibles al enfriamiento, en virtud de que la sustancia activa muy rápidamente se precipita por cristalización.

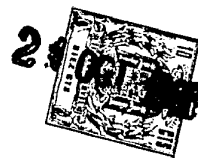
5. Por ello, existe una necesidad técnica considerable de reemplazar las soluciones acuosas de las sales del ácido 2,4-diclorofenoxipropiónico por preparados sólidos de la sustancia activa.

10. Por esta razón, se han hecho experimentos y tentativas para producir y poner en el mercado las sales del ácido 2,4-diclorofenoxipropiónico en forma sólida. A estas tentativas, sin embargo, se opusieron considerables dificultades técnicas.

15. Así, las sales alcalinas del ácido 2,4-diclorofenoxipropiónico son fuertemente higroscópicas y por esta razón no pueden ser aisladas de soluciones acuosas. Además técnicamente son difíciles de manejar.

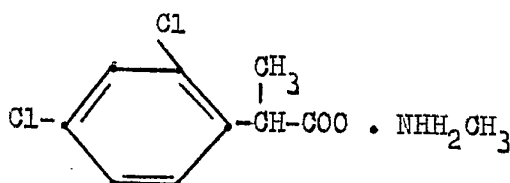
20. Si bien las sales de aminas no son higroscópicas, sin embargo, tampoco pueden ser aisladas en una forma sencilla, en vista de que en su producción por neutralización de ácido 2,4-dicloro-fenoxipropiónico técnico con aminas, se presentan en forma de aceites ó unturas y tan solo difícilmente pueden ser llevadas a una cristalización. Aún cuando se emplea ácido purificado y un disolvente orgánico anhidro, llega a obtenerse aceites de pésima cristalización. También con la evaporación de soluciones acuosas de tales sales de aminas, se forman unturas que llegan a ser parcialmente cristalinas tan sólo muy lentamente.

30. Se ha encontrado que herbicidas conteniendo



una sal del ácido 2,4-diclorofenoxipropiónico, pueden ser producidos también en estado sólido de un modo técnicamente sencillo, si como substancia activa herbicida se utiliza la sal de monometilamonio del ácido (2,4-diclorofenoxi)-propiónico de la fórmula

5.



10.

Por consiguiente, constituye el objeto de la presente invención un procedimiento para la preparación de herbicidas en forma sólida que contienen la sal de monometilamonio del ácido 2,4-diclorofenoxipropiónico, así como su aplicación para la preparación de líquidos acuosos rociables listos para el uso por disolución de los agentes herbicidas en agua y para la obtención de preparados sólidos de la substancia activa en condición lista para el uso por dilución de la última con diluyentes sólidos usuales.

15.

20.

Sorprendentemente, la sal de monometilamonio del ácido 2,4-diclorofenoxipropiónico, hasta ahora desconocida puede ser preparada en estado sólido de una manera técnicamente sencilla. Esto vale no solamente para el ácido 2,4-diclorofenoxipropiónico puro, sino también para el ácido técnico que contiene diversas impurezas y que en la mayoría de los casos es obtenido en estado húmedo.

25.

30.

La fácil producción del ácido 2,4-diclorofenoxipropiónico en estado sólido ha de considerarse particularmente sorprendente, si se tiene en cuenta que ni con

27 OCT. 1960



- amoníaco, ni con dimetilamina, monoetilamina, dietilamina, trietilamina ó las correspondientes alquilolaminas es factible preparar sales del ácido 2,4-diclorofenoxipropiónico que se recristaliza bien en solución acuosa. Al evaporarse tales soluciones acuosas, también se obtienen aceites que no se cristalizan ó bien se cristalizan tan sólo difícilmente. Tampoco en disolventes orgánicos se logra la preparación de las mencionadas sales. Esto vale particularmente para el empleo del ácido 2,4-diclorofenoxipropiónico técnico que, sin embargo, sólomente entra en consideración como material de partida para la producción industrial en gran escala.
5. Al evaporarse tales soluciones acuosas, también se obtienen aceites que no se cristalizan ó bien se cristalizan tan sólo difícilmente. Tampoco en disolventes orgánicos se logra la preparación de las mencionadas sales. Esto vale particularmente para el empleo del ácido 2,4-diclorofenoxipropiónico técnico que, sin embargo, sólomente entra en consideración como material de partida para la producción industrial en gran escala.
10. sólomente entra en consideración como material de partida para la producción industrial en gran escala.

- La sal de monometilamonio del ácido 2,4-diclorofenoxipropiónico se obtiene en estado sólido al combinarse el ácido y la amina en disolventes apropiados en cantidades estequiométricas y separándose la sal formada del disolvente en forma usual.
15. separándose la sal formada del disolvente en forma usual.

- Como material de partida, entra en consideración no sólomente el ácido 2,4-diclorofenoxipropiónico puro, sino también particularmente el ácido técnico. Este ácido técnico, por regla general, contiene como impurezas todavía aproximadamente 2 a 8 % de isómeros y homólogos del ácido 2,4-diclorofenoxipropiónico, 0,2 a 1,5 % de componentes no sublimables y 1 a 5 % de 2,4-diclorofenol. Además, los ácidos técnicos, según el grado de su secamiento, contienen agua, por ejemplo, en cantidades de 2 a 10 %.
20. Este ácido técnico, por regla general, contiene como impurezas todavía aproximadamente 2 a 8 % de isómeros y homólogos del ácido 2,4-diclorofenoxipropiónico, 0,2 a 1,5 % de componentes no sublimables y 1 a 5 % de 2,4-diclorofenol. Además, los ácidos técnicos, según el grado de su secamiento, contienen agua, por ejemplo, en cantidades de 2 a 10 %.
25. Además, los ácidos técnicos, según el grado de su secamiento, contienen agua, por ejemplo, en cantidades de 2 a 10 %.

- La metilamina puede ser empleada como tal en estado gaseoso ó en forma de soluciones acuosas ó de sus soluciones en disolventes orgánicos.
30. La metilamina puede ser empleada como tal en estado gaseoso ó en forma de soluciones acuosas ó de sus soluciones en disolventes orgánicos.



El disolvente preferido es agua. Sin embargo, también disolventes orgánicos, tales como alcoholes, por ejemplo: metanol, etanol, isopropanol; éteres, por ejemplo: éter dietílico y dioxano; ésteres, por ejemplo:

- 5. acetato de etilo, acetato de butilo; hidrocarburos alifáticos clorados, por ejemplo: tetracloroetano, é hidrocarburos aromáticos, por ejemplo: benzol y xilol.

- De acuerdo con un método de preparación particularmente conveniente, se neutraliza una solución acuosa de monometilamina con ácido 2,4-diclorofenoxipropiónico ó con una suspensión acuosa de este ácido, convenientemente sin eliminar del calor de neutralización, formándose una solución clara de aproximadamente 30 a 80°C, de la cual en su enfriamiento se precipita la sal en una forma fácilmente separable. La misma puede ser aislada de la lejía madre por filtración, succión ó centrifugación. Si bien las lejías madre contienen todavía cantidades considerables de la sal, sin embargo, las mismas pueden ser empleadas para preparaciones ulteriores, con lo cual queda garantizado un modo operativo económico. Además, las lejías madres acuosas pueden ser utilizadas en forma conocida para la producción de herbicidas líquidos.
- 10.
 - 15.
 - 20.

- En el caso de emplearse disolventes orgánicos, se puede trabajar tanto en la fase homogénea, como también en la fase heterogénea. En estos casos se puede introducir la monometilamina en las soluciones del ácido en estado gaseoso. El aislamiento de la sal de los disolventes empleados procede por ejemplo: por destilación del disolvente. La sal es ampliamente soluble en
- 25.
 - 30.



los disolventes.

- Independientemente del hecho de emplearse en estos métodos de preparación ácido 2,4-diclorofenoxipropiónico puro ó técnico, siempre se obtienen directamente polvos de flujo libre que pueden ser envasados simplemente con los aparatos envasadores usuales y entonces sin precauciones especiales eventualmente después de mezclarse los mismos con diluyentes, pueden desprenderse.
- 5.
10. La sal de monometilamonio del ácido 2,4-diclorofenoxipropiónico es un polvo incoloro que, aislado de agua, funde a 147-150°C. Recristalizada en isopropanol, funde a 150-152°C. La sal no es higroscópica.
15. La sal de monometilamonio del ácido 2,4-diclorofenoxipropiónico es aplicada del mismo modo que las ya conocidas sales del ácido 2,4-diclorofenoxipropiónico para combatir malezas, particularmente malezas en cereales, tales como álsine, cuajaleche ó amor de hortalena, en cultivos tales como de trigo, centeno, cebada, avena.
- 20.
25. Los productos herbicidas según la invención han de tener un contenido particularmente elevado de substancia activa, en vista de que así resulta especialmente sencillo el transporte. Por lo general, el contenido de substancia activa, calculado sobre la sal de monometilamonio del ácido, está entre un 70 % y un 98 % por peso. El resto puede constar, por ejemplo de impurezas provenientes del ácido técnico. Esta impurezas no tienen ningún efecto secundario en el empleo de la mezcla como herbicida.
- 30.



Si los agentes herbicidas han de utilizarse más tarde para la preparación de líquidos acuosos rociables, a la substancia activa pueden agregarse todavía diluyentes, tales como cloruro de sodio, cloruro de potasio y sulfato de sodio.

Si los agentes herbicidas han de utilizarse para la preparación de polvos dispersables, los mismos pueden contener diluyentes sólidos.

Para la preparación de líquidos acuosos rociables, los herbicidas se disuelven en la cantidad requerida de agua convenientemente en el lugar de su aplicación. Los líquidos rociables listos para el uso, por lo general, tienen un contenido de substancia activa, calculado sobre el ácido libre, de un 0,1 % hasta un 5 %, preferiblemente sobre el 1 % y el 10 %. La aplicación procede en la forma usual por rociada ó pulverización. La cantidad de aplicación puede variar. Por regla general, está a 2 hasta 5 kg de 2,4-diclorofenoxipropiónico por hectárea.

Para la producción de preparados sólidos de substancia activa, los herbicidas según la invención se mezclan con los diluyentes sólidos usuales, tales como polvos minerales naturales, por ejemplo: caolines, arcillas, talco y creta, ó polvos minerales sintéticos, tales como ácido silícico altamente disperso y silicatos. La concentración de substancia activa, por lo general, está entre un 0,1 % y un 10 %, preferiblemente entre el 1 % y el 5 %, calculado en cada caso sobre el ácido libre. La cantidad de aplicación también aquí varía, por regla general, entre 2 kg y 5 kg de ácido por hectárea.



EJEMPLO.

En 50 ml de una solución acuosa aproximadamente al 25 % de monometilamina se introducen bajo agitación 100 g de un ácido 2,4-diclorofenoxipropiónico técnico de la siguiente composición:

5.

- 83,9 % de ácido puro,
- 5,2 % de ácidos isómeros y homólogos,
- 0,8 % de componentes no sublimables,
- 3,0 % de 2,4-diclorofenol libre,
- 7,1 % de agua.

10.

Se obtiene una solución clara que, por adición ulterior de amina, respectivamente de ácido, se ajusta a un pH de 7,5-8,5. Al enfriarse la solución caliente de aproximadamente 50-55°C, se precipitan cristales incoloros que se recogen por succión al cabo de aproximadamente 5 horas a más ó menos 15-20°C. Después del secamiento al aire del cristalizado recogido por succión, se obtienen aproximadamente 55 a 65 g de un polvo gris claro hasta incoloro que funde a aproximadamente 147-150°C. Estos cristales en bruto tienen la siguiente composición analítica:

15.

20.

- 93,8 % de sal pura de metilamonio del ácido 2,4-diclorofenoxipropiónico (= un 82,9 % de ácido puro),
- 2,9 % de ácido isómeros y homólogos,
- 0,1 % de residuos insolubles,
- 0,7 % de 2,4-diclorofenol,
- 2,5 % de agua.

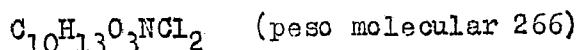
25.

30.

Por redisolución en isopropanol puede purificarse la sal, obteniéndose cristales incoloros que funden a 150-152°C. El análisis elemental de estos cristales



les dá los siguientes valores:



	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>O</u>	<u>N</u>	<u>Cl</u>
5. calculado:	45,20	4,88	18,10	5,26	26,70 %
encontrado:	44,81	4,89	18,07	5,42	27,12 %

10. El producto técnico obtenido puede ser aplicado directamente como herbicida. Si ha de ser utilizado más tarde para la preparación de líquidos acuosos rociables, puede agregarse también cloruro de sodio finamente pulverizado ó cristalino, convenientemente en una cantidad de un 10 % hasta un 20 % calculado sobre la mezcla definitiva.

15. Del mismo modo puede prepararse la sustancia activa por agregarse gota a gota una solución acuosa aproximadamente al 33 % de monometilamina a una suspensión acuosa de ácido 2,4-diclorofenoxipropiónico. El rendimiento en sustancia sólida es determinado por la dilución aplicada y por la temperatura. La lejía madre obtenida sin más puede ser empleada de nuevo como diluyente para preparaciones ulteriores. Además, puede prepararse la sal descrita introduciéndose metilamina gaseosa en cantidades estequiométricas en soluciones ó suspensiones del ácido 2,4-diclorofenoxipropiónico en disolventes orgánicos. Siendo que la sal es parcialmente soluble en disolventes orgánicos, después de la nautralización debe eliminarse el disolvente por destilación. La sal así obtenida no difiere en sus propiedades físicas de aquella preparada en agua.

30. Las sales así preparadas tienen un contenido



de la sal pura de monometilamonio del ácido 2,4-dicloro-fenoxipropiónico de un 90 % hasta un 98 % por peso.

Estas sales pueden ser aplicadas como herbicidas directamente ó después de mezclárselas con sales hidrosolubles,

5. respectivamente con diluyentes sólidos.

Prueba después de la germinación

Para la obtención de un preparado apropiado de substancia activa, se mezcla una parte por peso de substancia activa con tantas partes por peso de agua que sean necesarias para la deseada concentración final.

10.

Este preparado de substancia se rocía sobre plantas de ensayo que tienen una altura de aproximadamente 5 a 15 cm. hasta su estado justamente húmedo de rocío. Al cabo de tres semanas, se determina el grado del daño sufrido por las plantas y se lo califica con las notas 0 a 5, que tienen los siguientes significados:

15.

- 0 ningún efecto
- 1 manchas individuales de ligera quemadura
- 20. 2 daños manifiestos en las hojas
- 3 hojas individuales y partes de los tallos parcialmente muertas
- 4 planta parcialmente destruída
- 5 planta totalmente muerta

25.

Las substancias activas, sus concentraciones y los resultados se apreciarán de la siguiente tabla:



27

- 12 -

T A B L A

Prueba después de la germinación

Substancia activa	Concentración de la substancia activa.	Trigo	Avena	Cebada	Galium	Stella ria.	Poly-gonum	Urtica	Sinapis
*) ácido 2,4-dicloro- fencipropiónico. - como - sal potásica (con- gida)	0,2	0	1	0	5	5	5	5	5
	0,1	0	0	0	5	5	5	5	5
	0,05	0	0	0	5	4	4	5	5
sal de monometila- mina	0,2	0	0	0	5	5	5	5	5
	0,1	0	0	0	5	5	5	5	5
	0,05	0	0	0	5	4-5	4	4-5	5

*) en % por peso (calculado sobre ácido 2,4-diclorofeno-
xipropiónico.)

T A B L A

Prueba después de la ge

<u>Substancia activa</u>	<u>Concentración de la substancia activa.</u>	<u>Trigo</u>	<u>Avena</u>	<u>Cebada</u>
⊕) ácido 2,4-dicloro fenoxipropiónico.				
- como -				
sal potásica (conocida)	0,2	0	1	0
	0,1	0	0	0
	0,05	0	0	0
sal de monometilamina	0,2	0	0	0
	0,1	0	0	0
	0,05	0	0	0

⊕) en % por peso (calculado sobre ácido 2,4-diclorofenoxipropiónico.)

2



A B L A

ésde la germinación

<u>Cebada</u>	<u>Galium</u>	<u>Stella- ria.</u>	<u>Poly- gonum</u>	<u>Urtica</u>	<u>Sinapis</u>
0	5	5	5	5	5
0	5	5	5	5	5
0	5	4	4	5	5
0	5	5	5	5	5
0	5	5	5	5	5
0	5	4-5	4	4-5	5



N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente
5. indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental; también se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Alemania, con fecha 22 de octubre de 1965, nº F 47.477 IVa/45 1, accogiéndose
10. por lo 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 Patente de Invención por 20 años en España, sobre:
15. "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE LA SAL DE MONOMETILAMONIO DEL ACIDO 2,4-DICLOROFENOXIPROPIONICO "; caracterizándose por lo siguiente:
- 1.- Procedimiento para la preparación de la sal monometilamonio del ácido 2,4-diclorofenoxipropiónico, caracterizado porque el ácido 2,4-diclorofenoxipropiónico se hace reaccionar con monometilamina, en
20. caso dado en presencia de un disolvente.
- 2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque la monometilamina en estado gaseoso se hace reaccionar con una suspensión ó con una solución del ácido 2,4-diclorofenoxiacético.
25. 3.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque una solución de la metilamina se hace reaccionar con el ácido 2,4-diclorofenoxipropiónico ó con una suspensión ó con una solución de este ácido.
30. 4.- Procedimiento, según la reivindicación 1,



5. caracterizado porque una solución acuosa de monometilamina se neutraliza con el ácido 2,4-diclorofenoxipropiónico, o con una suspensión acuosa de este ácido a temperaturas entre 30 y 80°C, con lo cual se forma una solución clara, y esta solución se enfría precipitándose la sal monometilamonio del ácido 2,4-diclorofenoxipropiónico.

10. 5.- "Procedimiento para la preparación de la sal monometilamonio del ácido 2,4-diclorofenoxipropiónico"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 21 OCT. 1966

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

J. GOMEZ ACIBO Y MODEI
 p. Firmador F. Hernández