

24



PATENTE DE INVENCION

=====
Ref: I.C.I. Case. No. PP.20007.

350900

Memoria Descriptiva

sobre

"Procedimiento para la preparaci3n de composiciones herbicidas".

=====

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W. 1., Inglaterra.

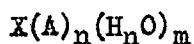
=====

Esta invenci3n se relaciona con nuevas composiciones que contienen una sal de bupiridilio herbicida, con su preparaci3n y con su uso. Los herbicidas de sales de bupiridilio han sido ya utilizados en forma de soluciones acuosas conteniendo agentes



humectantes y/o inhibidores de corrosión, como se describe en las patentes británicas Nos. 813.531 y 913.413.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un complejo sólido de una sal de bupiridilio herbicida con urea o tioarea y más particularmente un complejo sólido de una sal de bupiridilio herbicida de fórmula



en la que X representa una sal de bupiridilio herbicida, A representa urea o tioarea, n es 1, 2 ó 4 y m es un número entero de 0 a 4. Estos complejos son materiales cristalinos sólidos generalmente de color blanco o amarillo. Ejemplos de sales de bupiridilio herbicidas que forman tales complejos incluyen a las siguientes:

- 10. dibromuro de 1,1'-etilen-2,2'-bupiridilio; dicloruro de 1,1'-dimetil-4,4'-bupiridilio; dicloruro de 1,1'-di-2-hidroxietyl-4,4'-bupiridilio; dicloruro de 1,1'-bis-3,5-dimetilmorfolinocarbonilmetil-4,4'-bupiridilio; dicloruro de 1-(2-hidroxietyl)-1'-metil-4,4'-bupiridilio;
- 15. dicloruro de 1,1'-di-carbamoilmetil-4,4'-bupiridilio;
- 20. dicloruro de 1,1'-di-N-metilcarbamoilmetil-4,4'-bupiridilio; dicloruro de 1,1'-bis-N,N-dimetilcarbamoilmetil-4,4'-bupiridilio; dicloruro de 1,1'-diacetoni-4,4'-bupiridilio; dibromuro de 1,1'-dietoxicarbonilmetil-4,4'-bupiridilio y dibromuro de 1,1'-dialil-4,4'-bupiridilio.

25. Las sales de bupiridilio anteriormente enumeradas son todas ellas cloruros o bromuros, en cuya forma se encuentran más frecuentemente. Sin embargo, pueden



24 FEB

- emplearse otras muchas sales, por ejemplo yoduros, metil sulfatos o p-toluenosulfonatos, en la formación de los complejos de la invención. El ion 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilio puede denominarse también mediante su otro nombre de ion "paracuaternario". Así, el segundo compuesto de la lista anterior puede denominarse también dicloruro paracuaternario.
- 5.

- Los complejos son convenientemente obtenidos mediante adición de urea o tiourea, por lo menos en la cantidad estequiométrica necesaria para formar el complejo, a una solución acuosa de la sal de bupiridilio. También pueden emplearse disolventes, aparte del agua, por ejemplo metanol o etanol, en la preparación de los complejos de la invención. Cuando se usa una solución acuosa, su temperatura puede ser cualquiera comprendida entre 0 y 100°C, pero convenientemente puede ser la temperatura de la estancia donde se lleve a cabo la preparación.
- 10.
- 15.

- A fin de obtener composiciones sólidas fácilmente sin necesidad de concentrar los licores de reacción por evaporación, se añade preferiblemente la urea o tiourea a una solución caliente de sal de bupiridilio en la que la concentración de iones exceda los siguientes límites:
- 20.

- 25.
- a) ion 1,1'-dimetil-4,4'-bupiridilio: 10 %;
 - b) ion 1,1'-di-2-hidroxi-etil-4,4'-bupiridilio: 10 %;
 - c) ion 1,1'-bis-3,5-dimetilmorfolinocarbonilmetil-4,4'-bupiridilio: 20 %;
 - d) ion 1,1'-etilen-2,2'-bupiridilio: 20 %.

20. Al enfriarse, se produce cristalización, pero es



bastante lenta cuando se usan licores acuosos diluidos.

- Es con frecuencia deseable incorporar un adecuado agente humectante en los herbicidas de sales de bupiridilio, cuyos agentes humectantes pueden añadirse a la solución acuosa caliente de la sal de bupiridilio antes de la adición del agente acomplejador de urea o tiourea.
- 5.

- Los sólidos resultantes son materiales cristalinos blancos o amarillo-pardos, que incorporan el grueso del agua originalmente presente en la solución de sal de bupiridilio como hidratación reticulada. Generalmente, pueden prensarse suficientemente libres de agua residual para producir un material cristalino fácilmente manejable.
- 10.

- Si se desea, el complejo sólido puede ser liberado de agua mediante técnicas de secado convencionales; por ejemplo, secando durante unas horas a 80°C es suficiente para, en algunos casos, causar una deshidratación virtualmente completa. Esto es importante cuando se requieren sólidos que contengan una elevada concentración de ion bupiridilio, de manera que pueda reducirse al mínimo el costo del transporte a granel. Así, por ejemplo, soluciones acuosas al 30 % de ion 1,1'-dimetil-4,4-bupiridilio pueden convertirse en formulaciones sólidas con muy poca reducción en la concentración de iones, cuando se usa en pequeño exceso de tiourea y, además, con un incremento en la concentración de iones cuando se usa la cantidad estequiométrica, obteniéndose sólidos con una concentración de iones paracuaternarios del 33 %.
- 15.

- Los materiales resultantes de tales tratamientos son sistemas de muy fácil manipulación y de libre fluidez, que se disuelven con gran facilidad en agua fría en la pro-
- 20.
- 25.

- 30.

24 FEB 1954



porción requerida para la mayoría de las aplicaciones. Pueden convertirse en sólidos coloreados mediante la adición de pequeñas cantidades de colorantes adecuados, en la etapa de pre-cristalización.

5. Al producir complejos de urea sal de bipyridilio, es generalmente deseable usar más urea de la proporción estequiométrica para formar el complejo, a fin de precipitar éste de la solución con mayor facilidad.

10. Si se desea, pueden prepararse también complejos mezclados de urea/tioúrea de manera análoga. Si se desea también, los complejos sólidos pueden diluirse con rellenos inertes.

15. Adecuados rellenos inertes incluyen al cloruro potásico, nitrato potásico, sulfato sódico, sulfato magnésico y sacarosa.

Los complejos sólidos asociados a un relleno inerte pueden prepararse por:

20. a) adición, si se desea, de un componente surfactante-humectador a la solución acuosa caliente de la sal de bipyridilio,

b) mantenimiento de la solución a una elevada temperatura mientras se añade urea y/o tioúrea sólidas, y

25. c) mantenimiento de la solución suficientemente caliente para evitar la solidificación, cuando tal cosa puede ocurrir, mientras se añade y disuelve el relleno inerte.

30. Las cantidades de urea y/o tioúrea y de relleno inerte que se añaden pueden variar dentro de límites muy amplios, dependiendo en cierto modo del sistema de complejo y relleno que se use.

24 FEB 1954

Son obtenibles unos resultados notablemente buenos usando como rellenos las formas hidratadas y anhidras inferiores del sulfato magnésico. Por ejemplo, cuando se preparan formulaciones de licor de sal de bupiridilio - sulfato magnésico - urea/tiourea, dejándose reposar luego

5. en platos poco profundos y abiertos, puede producirse la solidificación con gran rapidez, por ejemplo en menos de cinco minutos. De esta manera son obtenibles bloques sólidos. Variando las cantidades de sulfato magnésico añadidas, puede variarse la dureza de las formulaciones, y

10. así, cuanto menor sea la cantidad de sulfato magnésico añadida, más blando será el producto y mayor la concentración total de ion bupiridilio.

Si durante el proceso de enfriamiento la superficie de la solución es agitada, pueden formarse pequeños gránulos. Si se desea, estas composiciones sólidas pueden liberarse de agua mediante técnicas de secado convencionales.

15.

Las formulaciones producidas con sulfato magnésico, con o sin secado, se disuelven rápidamente en agua fría y muy rápidamente en agua caliente. Además, permitiendo la variación de la dureza con el contenido en sulfato magnésico, ambos tratamientos, con o sin secado, producen sólidos amarillo-pardos fácilmente manejables, con una concentración en ion bupiridílico del orden del 20 al 30 % en peso, pero que con secado son manipulables hasta en un 35 % aproximadamente.

20.

25.

Como ocurre con los complejos, los sistemas "rellenos" secos o sin secar pueden colorearse mediante la incorporación de pequeñas cantidades de adecuados colo-

30.



rantes:

Por ejemplo,

- | | | |
|--------------------|---|----------------------|
| cromo limón | } | - amarillo brillante |
| amarillo brillante | | |
| 5. verde brillante | | - verde |
| azul de tolileno | | - azul-verde |
| rojo de acridina | | - rojo escarlata |

Estos tintes, si se requieren, deben incorporarse en la etapa de pre-cristalización. Las soluciones resultantes preparadas por disolución de estas composiciones sólidas en agua, son del mismo color que las sustancias sólidas.

Las coloraciones de sólidos pueden usarse como indicación en clave cromática de la concentración de ion bupiridilio para uso en aplicaciones agrícolas y hortícolas.

Las composiciones herbicidas anteriormente descritas presentan una serie de ventajas. Así, en algunos casos, en comparación con la sal de bupiridilio de la que derivan, los complejos de urea y tiourea de esta invención son eficaces en el control del desarrollo de vegetación indeseada durante periodos más prolongados.

Una segunda ventaja consiste en que estas composiciones, que son sólidas, pueden transportarse en sacos de plástico o papel en lugar de en recipientes herméticos al agua. Una tercera ventaja es la de que pueden prepararse sin el uso de maquinaria especial (es decir, para granular). Otra ventaja consiste en la reducida corrosividad de los complejos. La tiourea, en particular, ha resultado ser un excelente inhibidor de corrosión y por esta ra-



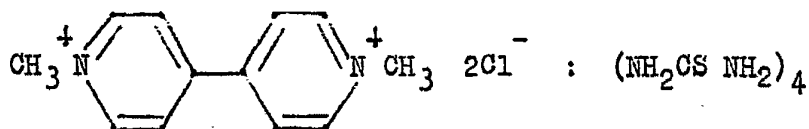
zón es deseable, aunque no esencial, que cuando las composiciones contengan una proporción de tioúrea. Aunque este aspecto no es necesario por cuanto las composiciones de la invención pueden ser transportadas en recipientes no metálicos, es potencialmente útil para evitar la corrosión del equipo pulverizador metálico.

Los siguientes ejemplos 1 a 7 ilustran, como uno de los aspectos de la invención, la preparación de complejos de sales de bipyridilio con urea o tioúrea.

5.

Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra la preparación de dicloruro 1,1'-dimetil-4,4'-bipyridilio : tioúrea, de fórmula:



15.

Se suspendió dicloruro 1,1'-dimetil-4,4'-bipyridilio dihidratado (1,0 g) en etanol refluente (20 ml). Se añadieron 2,0 g de tioúrea, que produjo una coloración amarilla en la solución, junto con un sólido amarillo. Se filtró la solución en caliente para producir un sólido crudo de un punto de fusión de 164-172°C. La recristalización en metanol produjo 1,8 g del complejo.

20.

El punto de fusión resultó ser de 160-161°C. Los resultados del análisis elemental del complejo fueron los siguientes:

Observado: C, 31,7; H, 5,0; N, 24,6; Cl, 12,8; S, 24,5%.
La anterior fórmula requiere: C, 34,2; H, 5,3; N, 25,0;

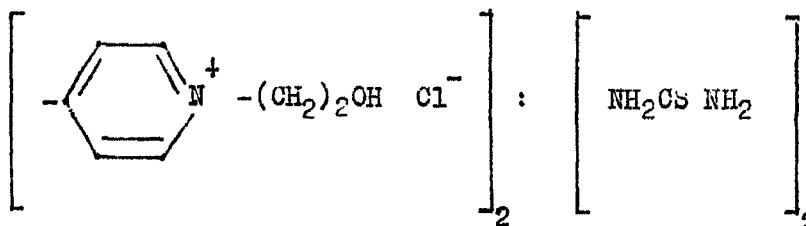
25.

Cl, 12,7; S, 22,8 %.



Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra la preparación de dicloruro 1,1'-di-2-hidroxietil-4,4'-bipiridilio : tiourea, de la siguiente fórmula:

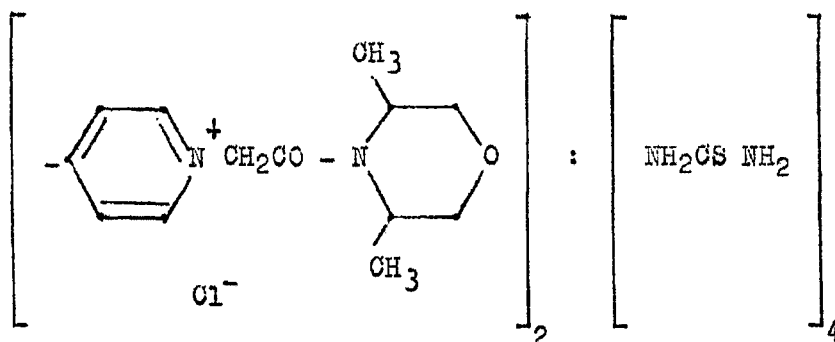


5. Se disolvieron 1,5 g de tiourea en etanol caliente (20 ml) y luego se añadió a una solución de dicloruro 1,1'-di-2-hidroxietil-4,4'-bipiridilio (1,6 g) en etanol acuoso (H₂O, 1 ml, más etanol, 20 ml). Este tratamiento produjo una solución naranja que depositó cristales amarillos al enfriarse. La producción del complejo fue de 1,6 g. Este fue recristalizado en etanol acuoso y luego se observó que tenía un punto de fusión de 144-145 °C. Los resultados del análisis elemental del complejo fueron los siguientes:
- 10.
15. Observado: C, 40,0; H, 4,1; N, 17,8; S, 14,2 %.
La anterior fórmula requiere: C, 41,0; H, 4,1; N, 18,0; S, 13,8 %.

Ejemplo 3

20. Este ejemplo ilustra la preparación de dicloruro 1,1'-bis-3,5-dimetilmorfolinocarbonilmetil-4,4'-bipiridilio : tiourea, de fórmula:

24 FEB. 1952



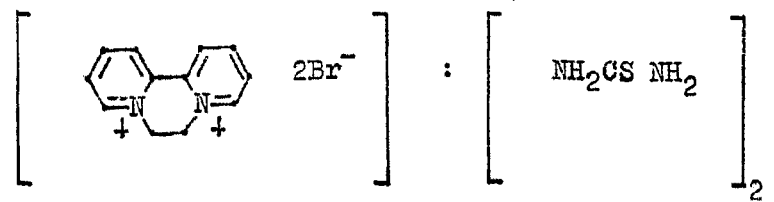
5. Se disolvió dicloruro 1,1'-bis-3,5-dimetilmorfolinocarbonilmetil-4,4'-bipiridilio (2,66 g) en metanol caliente (20 ml) y se añadió una solución saturada de tiourea (1,52 g) en metanol. Se produjo una solución naranja, que al evaporarse hasta sequedad depositó cristales naranjas bastante higroscópicos. El producto crudo fue recristalizado en etanol para producir cristales naranja del complejo (2,0 g). El punto de fusión del complejo resultó ser de 173-174°C. Los resultados del análisis elemental del complejo fueron los siguientes:

10.

Observado: C, 41,0; H, 6,1; N, 18,2; S, 15,0 %.
 La anterior fórmula requiere: C, 42,7; H, 6,2; N, 20,0; S, 15,2 %.

Ejemplo 4

15. Este ejemplo ilustra la preparación de dibromuro 1,1'-etileno-2,2'-bipiridilio : tiourea, de fórmula:



Se disolvió dibromuro 1,1'-etileno-2,2'-bipiridilio

24 FEB 1968



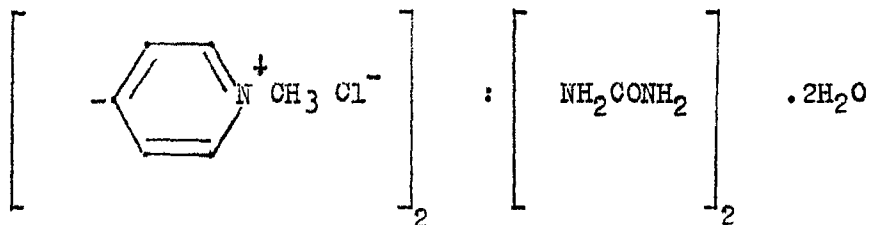
lio (1,0 g) en metanol caliente (15 ml). A esta solución se añadió una solución saturada caliente de tiourea (1,0 g) en metanol. se produjo una solución naranja que, al enfriarse, depositó cristales amarillo claro. La producción del complejo fue de 1,0 g y su punto de fusión resultó ser de 105 a 107°C. El material fue recristalizado en metanol. Los resultados del análisis elemental del complejo fueron los siguientes:

Observado: C, 33,1; H, 4,0; N, 16,7; S, 13,0 %.

10. La anterior fórmula requiere: C, 33,8; H, 4,0; N, 16,8; S, 12,8 %.

Ejemplo 5

Este ejemplo ilustra la preparación de dicloruro 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilio : urea, de fórmula:



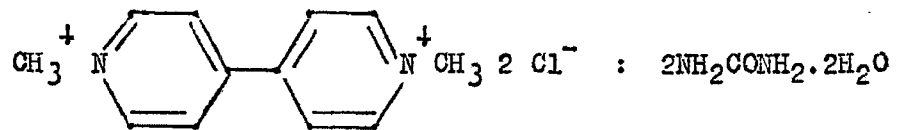
15. Se suspendió dicloruro 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilio (1,0 g) en una mezcla de etanol y metanol calientes (20 y 10 ml, respectivamente). Se añadió urea (2,0 g) a esta solución y al enfriarse se depositaron cristales blancos. El producto crudo fue recristalizado, con un comportamiento constante en cuanto a fusión, en etanol-metanol, dando 1,0 g de material cristalino puro. El punto de fusión del complejo resultó ser de 180 a 200°C. Los resultados del análisis elemental del complejo fueron los siguientes:



Observado: C, 40,9; H, 6,4; N, 19,2; Cl, 17,4 %.
La anterior fórmula requiere: C, 40,7; H, 6,3; N, 20,3;
Cl, 17,2 %.

Ejemplo 6

5. Este ejemplo ilustra la preparación de dicloruro
1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilio : úrea, de fórmula:

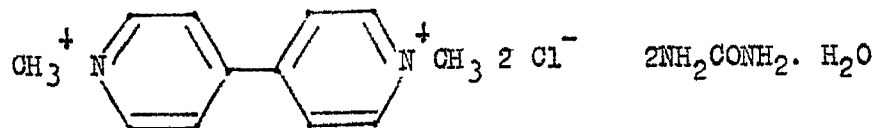


10. Se disolvieron dicloruro 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilio (12,85 g) y úrea (6,0 g) conjuntamente en agua (10 ml), con ligero calentamiento. La solución fue tratada con carbón vegetal, filtrada y apertada durante varios días. Los cristales que se separaron fueron recogidos, lavados rápidamente con agua helada y secados en aire. La producción del complejo fue 4 g.

15. Observado: C, 40,3; H, 5,8; N, 20,7; ion 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilio, 45,1 %. $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. La anterior fórmula requiere: C, 40,7; H, 6,3; N, 20,3; ion 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilio, 45,0 %.

Ejemplo 7

20. Este ejemplo ilustra la preparación de dicloruro
1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilio : úrea de fórmula:



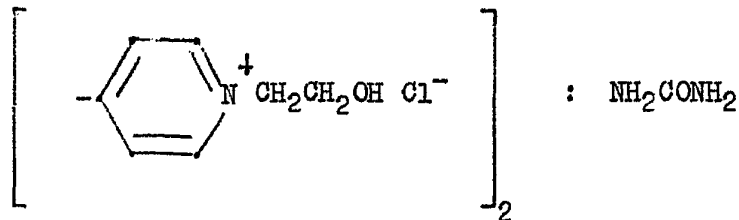
24 FEB 1968

Se calentó bajo reflujo dicloruro 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilio dihidrato (10,6 kg) disuelto en alcohol metílico (18 litros), mientras se añadía urea (8,65 kg). Se continuó el reflujo durante otros 30 minutos y luego se añadió alcohol etílico (9 litros). Después de otros 30 minutos de reflujo, se dejó enfriar la solución y se recogió el sólido separado (13 kg). Este sólido fue recristalizado disolviéndolo en alcohol metílico (30 litros), calentado bajo reflujo, con adición de alcohol etílico (15 litros) y dejando enfriarse la solución. El sólido que se separó (10,8 kg) fue recogido y secado en aire.

Observado: C, 42,9; H, 6,1; N, 21,4; ion 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilio, 47,0%. $C_{14}H_{22}Cl_2N_6O_2 \cdot 2NH_2CONH_2 \cdot H_2O$. La anterior fórmula requiere: C, 43,1; H, 6,2; N, 21,5; ion 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilio, 47,1%.

Ejemplo 8

Este ejemplo ilustra la preparación de dicloruro 1,1'-di-2-hidroxi-etil-4,4'-bipiridilio : urea, de fórmula:



Se disolvió dicloruro de 1,1'-di-2-hidroxi-etil-4,4'-bipiridilio (2,0 g) en etanol caliente (20 ml) con adición de una pequeña cantidad de agua (menos de 1 ml).

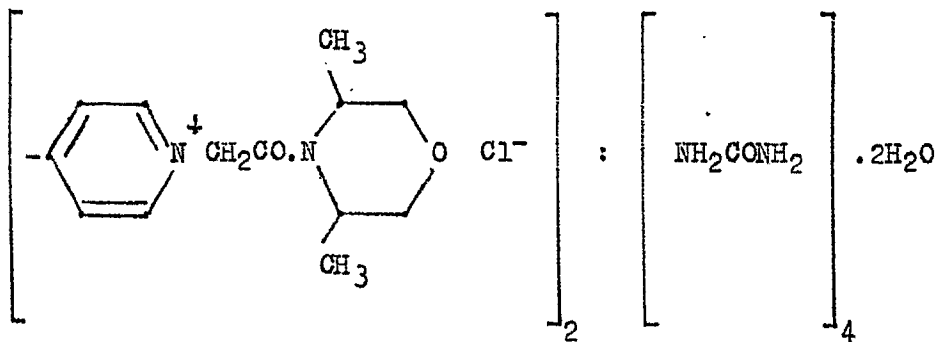


Se agregó urea (1,2 g) disuelta en etanol caliente (10 ml) y se enfrió la resultante solución. Primeramente se depositaron cristales de la sal dicuaternaria sin reaccionar, pero al reposar y con la adición de otra pequeña cantidad de etanol, se separaron cristales blancos plumosos. La producción de complejo fue de 1,0 g y su punto de fusión se determinó como de 184-186°C. Los resultados del análisis elemental del complejo fueron los siguientes:

10. Observado: C, 47,4; H, 5,9; N, 15,5 %. La anterior fórmula requiere: C, 47,7; H, 5,8; N, 15,0 %.

Ejemplo 9

15. Este ejemplo ilustra la preparación de dicloruro de 1,1'-bis-3,5-dimetilmorfolinocarbonil-metil-4,4'-bipiridilio : urea, de fórmula:



20. Se suspendió dicloruro de 1,1'-bis-3,5-dimetilmorfolinocarbonil-metil-4,4'-bipiridilio (2,0 g) en una mezcla de etanol caliente y metanol (20 y 10 ml, respectivamente). Se agregó urea (1,0 g) produciendo una solución que inicialmente era de color azul, pero que rápidamente se debilitó dando una solución amarilla al enfriarse.



El volumen total de disolvente fue reducido por evaporación aproximadamente a la mitad, tras lo cual se separaron cristales blancos. La producción de complejo fue de 1,0 g y su punto de fusión resultó ser de 154-156°C. Este complejo fue recristalizado en una pequeña cantidad de etanol. Los resultados de los análisis elementales del complejo fueron como sigue:

Observado: C, 44,4; H, 6,8; N, 21,2; Cl, 8,2 %.

La anterior fórmula requiere: C, 44,2; H, 6,8; N, 20,6; Cl, 8,6 %.

Ejemplo 10

Este ejemplo ilustra, como otro aspecto de la invención, la inferior corrosividad de los complejos de área y/o tiourea de sales de bipyridilio, en comparación con la corrosividad de las propias sales de bipyridilio. El ensayo usado para determinar el grado de corrosión causado por una solución del compuesto objeto de investigación se realizó como sigue. Se sumergió una tira rectangular de aluminio laminar que medía aproximadamente 38 x 6 mm hasta los 2/3 de su longitud en una solución del compuesto objeto de ensayo. Cada ensayo se efectuó usando un recipiente de vidrio separado a fin de evitar efectos electrolíticos. El grado de corrosión causado por los compuestos de ensayo en solución fue determinado visualmente al cabo de 30 minutos. En la siguiente tabla, se ha expresado el grado de corrosión causado por una solución de complejo de sal de bipyridilio como porcentaje de la corrosión causada por una solución de sal bipyridílica, sin formar complejo, y de la misma concentración. Así, por ejemplo la cifra 10 situada frente al complejo



de tioúrea significa que la solución de este complejo causó corrosión en una medida igual al 10 % de la producida por una solución del ion bupiridílico sin formar complejo y de igual concentración.

Complejo	Porcentaje de concentración de catión bupiridilio en solución	Grado de corrosión como porcentaje de la causada por sal bupiridílica sin formar complejo
Dicloruro de 1,1'-dimetil-4,4'-bupiridilio : tioúrea	5	10
"	10	10
Dicloruro de 1,1'-dimetil-4,4'-bupiridilio : úrea	5	40
"	10	90
Dicloruro de 1,1'-etilen-2,2'-bupiridilio : tioúrea	5	15 - 20
"	10	15 - 20
Dibromuro de 1,1'-etilen-2,2'-bupiridilio : tioúrea	5	50 - 75
"	10	40 - 60
Dibromuro de 1,1'-etilen-2,2'-bupiridilio : úrea	5	30 - 50
"	10	40 - 60
Dicloruro de 1,1'-di-2-hidroxi-4,4'-bupiridilio : tioúrea	10	30

5. Es evidente por la anterior tabla que al formar complejos de sales de bupiridilio con úrea o tioúrea se consigue un grado sustancial de inhibición de la corrosión.

24 FEB. 1968



Los siguientes ejemplos 11 y 12 ilustran, como otro aspecto de la invención, el descubrimiento de que cuando se usan como agentes para exterminar plantas, los complejos de dicloruro de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilio con úrea o tiourea muestran una perfeccionada eficiencia biológica en comparación con el compuesto complejo sin constituir.

5. El procedimiento usado en los ensayos para evaluar el efecto fitotóxico de estos compuestos fue como sigue.
10. Se pulverizó sobre plantas de "patas de gallo" una solución acuosa que contenía un 0,1 % del compuesto de ensayo. Se determinó visualmente el daño producido a las plantas a intervalos y se expresó como porcentaje. Los niveles de aplicación del compuesto de ensayo se expresan en términos de Kg de catión por Hectárea.
- 15.

Ejemplo 11

Resultados de ensayos herbicidas con complejo de dicloruro de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilio : tiourea.

Complejo dicloruro 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilio : tiourea, a $1,2 \times 10^{-2}$ kg catión por Hectárea		Dicloruro 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilio a $1,2 \times 10^{-2}$ kg catión por Hectárea	
Tiempo de determinación; después del pulverizado	% daños	Tiempo de determinación; después del pulverizado	% daños
3 semanas	63	3 semanas	58
4 semanas	63	4 semanas	51
Complejo a $2,4 \times 10^{-2}$ kg catión por Hectárea.		Catión 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilio, a $2,4 \times 10^{-2}$ kg por Hectárea.	
4 semanas	78	4 semanas	76
6 semanas	69	6 semanas	62



La anterior tabla muestra que el complejo de tio-
 urea produjo aproximadamente el mismo nivel de control
 que la sal de bupiridilio, sin formar complejo, inicial-
 mente, pero el primero persistió durante un periodo más
 5. prolongado.

Ejemplo 12

Resultados de ensayos herbicidas con complejo de
 dicloruro de 1,1'-dimetil-4,4'-bupiridilio : urea.

Compuesto bupiridilio	Nivel de aplicacion	% daños				
		2 días	1 se- mana	2 se- manas	3 se- manas	4 se- manas
Complejo urea	2,4 x 10 ⁻² kg cation por Hecta- rea.	55	80	87	89	85
Dicloruro 1,1'-dimetil- 4,4'-bupiridilio	2,4 x 10 ⁻² kg cation por Hecta- rea.	34	53	71	59	46

Es evidente por la anterior tabla que el complejo
 10. produce un superior nivel de actividad herbicida, alcan-
 zado con mayor rapidez y perdido más lentamente que la
 sal de bupiridilio sin formar complejo.

Los siguientes ejemplos 13 y 14 ilustran, como
 otro aspecto de la invención, la preparación de composi-
 15. ciones sólidas que contienen una sal inerte además de
 urea o tiourea.

Ejemplo 13

Se mezcló una solución caliente (2,5 ml) de diclo-
 ruro de 1,1'-dimetil-4,4'-bupiridilio (que contenía un



30 % en peso de catión 1, 1'-dimetil-4,4'-bipiridilio) con
tiórea (1,4 g) y sulfato magnésico anhidro (3,3 g). La
solución se solidificó rápidamente. Se secó una muestra
de este material a 80° y se observó que la pérdida de pe-
5. so era igual al peso de agua calculado como originalmente
presente en la mezcla.

Ejemplo 14

Se mezcló una solución caliente (2,5 ml) de diclo-
ruro de 1, 1'-dimetil-4,4'-bipiridilio (que contenía un
10. 30 % en peso de ion 1, 1'-dimetil-4,4'-bipiridilio) con
úrea (1,4 g) y sulfato magnésico anhidro (0,77 g). La
solución solidificó rápidamente. Se secó una muestra de
este material a 80° y se observó que la pérdida de peso
era igual al peso de agua calculado como originalmente
15. presente en la mezcla.

Ejemplo 15

Este ejemplo ilustra la preparación de una compo-
sición sólida que contiene un complejo sólido de una sal
de bipiridilio herbicida y un agente humectante.

20. Se mezcló una solución caliente (2,5 ml) de diclo-
ruro de 1, 1'-dimetil-4,4'-piridilio (que contenía un 30 %
en peso del catión herbicida) con 0,2 g de un agente hu-
mectante vendido con el nombre de "LISSAPOL" NX ("LISSA-
POL" es una marca comercial registrada). Luego se disol-
25. vió en la solución úrea (1,4 g) y sulfato magnésico anhi-
dro (0,77 g). La solución solidificó al reposar durante
un corto tiempo.

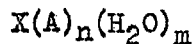
- N O T A -

30. Descrita suficientemente la naturaleza del inven-
to, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe



hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Inglaterra, con fecha 24 de febrero de 1967, bajo el número 8854/67; acogiéndose 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: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPOSICIONES HERBICIDAS"; caracterizándose por lo siguiente:

1a.- "Procedimiento para la preparación de composiciones herbicidas", que contienen como ingrediente activo un complejo sólido de fórmula general



en la que X representa una sal de bupiridilio herbicida, A representa urea o tiourea, n es 1, 2 ó 4 y m es un número entero de 0 a 4, caracterizado porque en una primera etapa, se prepara el citado complejo sólido mediante mezcla de urea o tiourea con una solución de una sal de bupiridilio herbicida, en la que la concentración del catión bupiridilio es, por lo menos, del 10 % p/v; en una segunda etapa la solución resultante se mantiene a una temperatura suficiente para retener al complejo en solución; en una tercera etapa, la solución se mezcla con la forma de inferior hidratación o anhídrido de una sal

24 FEB. 1968



formadora de hidrato, y en una cuarta y última etapa se enfria la mezcla resultante.

2a.- "Procedimiento para la preparacion de composiciones herbicidas", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

5.

Esta Memoria consta de 27 hojas escritas a máquina por una sola cara.

24 FEB. 1968

Madrid.

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

J. GOMEZ AZEBO Y MODEY
por F. Hernández Sola