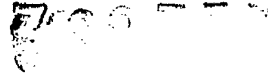


362753



RECEIVED

21

CA  
A 01  
N

MEMORIA DESCRIPTIVA

PATENTE DE INVENCION

DURACION : 20 AÑOS

OBJETO : "METODO DE OBTENCION DE COMPOSICIONES HERBICIDAS".

-----

A favor de : STAUFFER CHEMICAL COMPANY

Domicilio : 299, Park Avenue - NUEVA YORK (U.S.A.)

Nacionalidad : NORTEAMERICANA

-----

Inventores : D. CARL FRANK PERIZZOLO y D. LOUIS MARIO PETRINO.

.....



5 La presente invención, tal como su enunciado indica, se refiere a un método de obtención de composiciones herbicidas, de acuerdo con la descripción que del mismo se realice, que ha de entenderse en su más amplio sentido y no restrictivamente.

Un compuesto herbicida de carbón activado y un tiolcarbamato con la fórmula



15 donde R<sup>1</sup> es un alquilo más bajo, alquenilo más bajo, alquilo más bajo, benzilo, picolilo, cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, alquilo más bajo halogenado o alquenilo más bajo halogenado en el que sustituto halógeno es cloro, fluor o bromo; R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son independientemente alquilo más bajo, alquenilo más bajo, alquinilo más bajo, cicloalquilo con grupos de 3 a 6 átomos de carbono o en la que R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> se toman juntos como radical alquilenos con 4 a 6 átomos de carbono y un método para inhibir el crecimiento de la vegetación no deseable por la aplicación a la misma de una cantidad fitotóxica de la composición herbicida.

20

25 Este invento se refiere a un compuesto herbicida conteniendo carbón activado y cierto compuesto de tiolcarbomato y un método para inhibir el crecimiento de las -



plantas utilizando la composición herbicida.

30 Los compuestos de tiolcarbamato que son útiles en la práctica de este invento son líquidos y son conocidos como poseedores de propiedades fitotóxicas. Son particularmente eficaces como herbicidas en la pre-emergencia. Se aplican al suelo cuando se desea el control de la vegetación no deseada después de haber sido formulados como sprays de soluciones o emulsiones o como sólidos con portadores sólidos tales como tierra de diatomeas, 35 talco, bentonita, carozos de maiz, carbón corriente, esquistos, vermiculita, cáscaras de almendra y de nuez, y otros materiales de origen vegetal en la forma de gránulos o polvos.

40 Aunque los tiolcarbamatos, cuando se formulan de estas formas son muy eficaces como herbicidas para sus usos pretendidos, sufren un importante inconveniente. Este inconveniente es que el tiolcarbamato activo se pierde de la fórmula cuando se aplica a la superficie del suelo, especialmente el suelo húmedo, y no se mezcla en éste por 45 medios mecánicos o por la acción de una fuerte lluvia poco después de la aplicación de la fórmula a la superficie del suelo.

50 El tiolcarbamato se pierde de la fórmula por medio de la vaporización del tiolcarbamato activo cuando aquella es aplicada a la superficie del suelo y no se mez-



55 cla con ella, La pérdida del tiolcarbamato de estas fórmulas es mayor cuando la superficie del suelo está húmeda. Aunque la mezcla del tiolcarbamato formulado en el suelo reduce grandemente esta pérdida, dicha mezcla por medios químicos no es posible en ciertas situaciones. En otras situaciones, la mezcla del tiolcarbamato en el suelo por la acción de la fuerte lluvia no se realizará a causa de la ausencia de la lluvia necesaria poco después de la aplicación.

60 Un objeto de este invento es aportar una composición herbicida y método con inhibición de crecimiento mejorada de la vida de la planta no deseada.

65 Otro objeto es aportar un compuesto herbicida de carbón activado y ciertos tiolcarbamatos que tenga una baja presión de vapor.

70 Otro objeto es aportar un compuesto herbicida de carbón activado y ciertos tiolcarbamatos que impidan la pérdida de los tiolcarbamatos a la atmósfera, en especial cuando el compuesto se aplica a la superficie del suelo, en particular suelo húmedo.

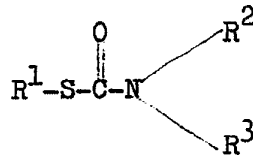
75 En la práctica del presente invento, se ha hallado inesperadamente que si los ciertos tiolcarbamatos se mezclan con carbón activado antes de ser aplicados al suelo donde se desea que inhiban el crecimiento de la vegetación no deseada la pérdida del compuesto herbicida activa-



21

80 por volatilización se reduce enormemente y en muchos casos casi se elimina por completo sin una reducción de la capacidad del compuesto herbicida para inhibir el crecimiento de la vegetación no deseada. El mecanismo por medio del cual se consigue esto no es comprendido por completo; sin embargo, esto es totalmente sorprendente dado que otras fórmulas que contienen el compuesto herbicida activo con portadores sólidos no funcionan de esta forma.

85 Los compuestos herbicidas activos que son útiles en la práctica de este invento son los tiolcarbamatos de la fórmula



90 En la que R<sup>1</sup> es un miembro seleccionado del grupo consistente en alquilo más bajo alquenilo más bajo, alquilo más bajo, benzilo, picolilo, cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, alquilo más bajo halogenado o alquenilo más bajo halogenado en el que el sustituto halógeno es cloro, fluor  
95 o bromo; R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son independientemente alquilo más bajo, alquenilo más bajo, alquinilo más bajo, cicloalquilo con grupos de 3 a 6 átomos de carbono o en la que R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> se toman juntos como radical alquileno con 4 a 6 átomos de carbono.

100 Los compuestos herbicidas activos que son en par-



105 ticular útiles en la práctica de este invento son aquellos en los que  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  de la fórmula anterior son grupos de alquilo más bajo. El compuesto de tiolcarbamato más preferido es aquel en el que  $R^1$  es etilo y  $R^2$  y  $R^3$  - son ambos propilo normal.

110 Cuando se mezcla un cierto tiolcarbamato de los hasta ahora descritos con carbón activado, en teoría el compuesto resultante herbicida tiene una presión de vapor muy baja y muy poco del compuesto de tiolcarbamato activa- se pierde a la atmósfera por evaporización del tiolcarbama- to. El carbón activado conserva el compuesto de tiolcarbama- to activo uniforme en la presencia de cualquier agua halla- da en el suelo donde el compuesto herbicida es aplicado. - El tiolcarbamato permanece en la composición sin libera- ción prematura del mismo hasta que es filtrado del mismo - 115 por una fuerte lluvia que a continuación es llevado abajo, debajo de la superficie del suelo, permitiendo así que el tiolcarbamato activo funcione como herbicida.

120 Con preferencia, el compuesto de tiolcarbamato activo debe ser mezclado con el carbón activado en una cantidad de hasta el 30% por peso por cien partes de la mez- cla del tiolcarbamato y del carbón activado por peso. Con- preferencia, debe utilizarse una cantidad entre el 5 a 30 por ciento por peso del tiolcarbamato activado, más pre- 125 ferentemente alrededor del 25 al 30 % por peso.



El carbón activado que se utiliza en las composiciones herbicidas de este invento no se restringe a tipo particular alguno de carbón activado. El carbón activado es un material bien conocido que es una forma amorfa de carbono especialmente tratado para producir una área superficial muy grande, variable desde 300 a 2.000 m<sup>2</sup>/gr. - Este gran área de superficie significa que la estructura porosa interior ha sido altamente desarrollada; es esta estructura la que proporciona al carbón activado la capacidad de absorber gases y vapores de los gases disueltos o sustancias dispersadas de los líquidos. Se conocen comercialmente dos tipos distintos. La fase líquida, o carbonos o carbonos decolorante que por lo general no son polvos blandos ligeros; la fase, o absorbente de vapor, en que los carbonos o carbonos son gránulos o pastillas duras y densas.

Casi cualquier material carbonáceo de origen animal, vegetal o mineral se puede convertir en carbón activado. El carbón activado ha sido preparado de sangre, carne y huesos de animales, maderas duras, maderas blandas, carozos de maiz, algas marinas, granos de café, turba, lignito, carbonos blandos y duros, asfalto, negro de carbón, madera incluyendo lignita.

En la Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Volumen IV, págs. 149 a 158 (1.964) se encuentra -



una discusión sobre el carbón activado y sus métodos de fabricación.

155 Aunque todos los tipos de carbón activado son superiores a otros tipos de portadores sólidos en cuanto a la propiedad de prevenir o reducir grandemente la pérdida del compuesto del tiolcarbamato activo por los medios discutidos hasta aquí, ciertos tipos de carbón activado son muy superiores en esta propiedad y son preferidos. Este tipo preferido de carbón activado es el tipo de fase líquida según se describe en la Kirk-Orhmer Encyclopedia of Chemical Technology, citada arriba. Dentro de este grupo el tipo más preferido es aquel que se prepara de la madera,

160 El componente carbón activado del compuesto herbicida de este invento se utiliza tanto en forma de polvo como granular. Aunque se puede utilizar la mezcla del tiolcarbamato y el carbón activado en la práctica de este invento, es preferible formular más esta mezcla con los materiales de formulación convencionales inertes. Tales materiales incluyen las arcillas, hidrocarburos clorados, mezclas, etileno glicol, tensioactivos, talco, agua, disolventes y similares. Debe advertirse que sin el carbón activado en el compuesto herbicida de este invento, el tiolcarbamato activo se pierde del mismo bajo las condiciones previamente mencionadas, con indiferencia de los materiales de formulación convencionales que se utilicen.

170

175

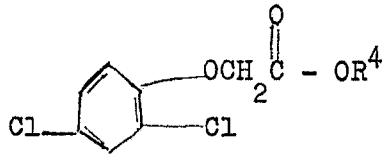


180 Por razones económicas es conveniente utilizar carbón activado en polvo mejor que el tipo granulado. Sin embargo, no se prefiere una mezcla del carbón activado en polvo y de un tiolcarbamato que no esté más formulada, ya que dicha mezcla cuando se aplica a la superficie del suelo a tratar puede ser desplazada del lugar de aplicación, por ejemplo por los vientos fuertes.

185 Se prefiere formular más la mezcla del carbón - activado en polvo y del tiolcarbamato en polvo en una - composición que se aplique fácilmente y no se llevada por el viento a la superficie del suelo del cuerpo que sea - aplicada. Por ejemplo, esta mezcla se puede formular con agua y un tensioactivo o puede ser granulada incorporándole arcillas y melazas.

190 El compuesto herbicida de este invento es útil para inhibir el crecimiento de la vegetación no deseable tal como hierbas y malezas en los suelos. El compuesto es particularmente útil como herbicida de pre-emergencia. Las malezas para que el compuesto herbicida sea en particular 195 efectivo en el control de su crecimiento son aquellas para las que el tiolcarbamato activo del compuesto ha sido - hallado previamente útil y son bien conocidas para los peritos en el arte.

Bajo determinadas condiciones y para ciertos usos, es 200 conveniente incluir un compuesto de la fórmula



205 en la que R<sup>4</sup> es hidrógeno o un radical de alquilo con 1 a 8 átomos de carbono a lo largo con el compuesto herbicida antes descrito. Estos compuestos son en particular - útiles en la composición herbicida de este invento para dar control adicional sobre las especies de maleza de hoja ancha. Estos compuestos no se pierden del suelo después que son aplicados como los tiolcarbamatos hasta aquí descritos.

210 Cuando el compuesto herbicida de este invento contiene solamente el tiolcarbamato y el carbón activado, los componentes deben ser mezclados por cualquier medio conveniente tal como rociado o goteando el tiolcarbamato sobre el carbón activado. Si se utilizan otros ingredientes de composición convencionales y/o el ácido arriba mencionado o sus ésteres, para formular más el compuesto herbicida, todos los materiales pueden ser mezclados por cualquier medio conveniente, dependiendo de la naturaleza de los ingredientes de composición que se utilicen. En general, tales técnicas de formulación pueden ser conocidas por 215 los peritos en el arte.

220 Las formulaciones preferidas del compuesto herbicida de este invento son las siguientes a las razones establecidas en partes por peso.



	<u>A</u>	<u>B</u>
225	1. etil N,N-di-n-propiltiol- carbamato	5,0                      10,0
	2. ácido 2,4-diclorofenoxi- acético	3,0 a 0,0,              6,0 a 0,0
	3. Arcilla con preferencia Bentonita cálcica calcina da	62,0 a 71,6              24,0 a 43,2
	4. Carbón de madera activado en polvo	15,0 a 11,7              30,0 a 23,4
230	5. sulfonato* o melazas de lignina de amonio	15,0 a 11,7              30,0 a 23,4

\* Puede usarse también la sal de calcio, potasio o sodio.

235 Estas fórmulas preferidas se preparan de manera conveniente como sigue: Se impregna un estrato granular de Bentonita de malla 20/40 con una solución de ácido en el-  
240 tiolcarbamato. Se añade carbón activado al mismo. A conti-  
nuación se humedece la mezcla con una solución acuosa de -  
245 sulfonato de lignino de amonio. Las partículas granulares, de forma irregular, de sustrato se convierten en núcleos - para la formación de partículas de superficie más lisa, - principalmente esteroides resultantes del recubrimiento de las partículas del sustrato con el sulfonato de lignina de amonio acuoso y el carbón activado humedecido. El recubri-  
miento es blando y no está unido firmemente al sustrato - granular según se forme inicialmente. El compuesto resultan-  
te se seca a continuación al aire ambiente o se seca a baja



tamperatura de estufa para dar un recubrimiento fuertemente adherente.

250 Los siguientes ejemplos muestran fórmulas específicas que se utilizan en la práctica de este invento. En los ejemplos, la superioridad del compuesto herbicida de este invento sobre los compuestos del arte anteriores conteniendo portadores sólidos convencionales tales como arcilla, carbón de mandera normal y negro de huesos, se  
255 demuestra claramente. Las fórmulas de los ejemplos se prueban en cuanto a actividad herbicida por el siguiente procedimiento de valoración.

Una fórmula de las especificadas más adelante - conteniendo un tiolcarbamato representante de este invento, en una cantidad posteriormente especificada, se ex--  
260 tiende uniformemente sobre suelo húmedo a un régimen de 1 lb. de tiolcarbamato/A a menos que se determine otra cosa. El suelo húmedo está contenido en una parcela de 8 x 12 x 3 a una profundidad de 2 1/2 pulgadas y se deja  
265 reposar durante 24 horas. La fórmula se incorpora después al suelo de mezcla.

Se plantan las semillas de las siguientes 4 especies de malezas en el suelo tratado en 4 hileras a través del ancho de la parcela utilizando una especie por  
270 hilera: Hordeum spp., Echinochloa spp., Lolium spp., Avena



spp. Las semillas de la Echinochloa spp., y de Lolium spp., se plantan para dar cien plantas por hilera y las semillas de la Hordeum spp., y de Avena spp., se plantan para dar de 20 a 25 plantas por hilera. Las parcelas se sitúan después en un invernadero a temperatura de 33 a 37°C y se riegan -  
275 diariamente durante dos semanas. Al final de las dos semanas el grado de daño o control son determinados y se registran como control por ciento.

EJEMPLO I

280 Se mezcla etil N,N-di-n-propiltiolcarbamatato con carbón de madera normal rociándolo para dar una concentración del 16 por ciento por peso por 100 partes por peso de tiolcarbamatato y el carbón de madera y se prueba como composición herbicida de conformidad con el procedimiento de -  
285 valoración arriba descrito. Este compuesto herbicida da un 1 % de control.

EJEMPLO II

El carbón de madera es sustituido por negro de -  
huesos en el compuesto herbicida del ejemplo I y se prueba  
290 en la misma forma que se indica en este último. Este compuesto herbicida da un 2% de control.

EJEMPLO III

El carbón de madera normal del ejemplo I se sustituye por Attaclay<sup>R</sup> y carbón activado, con la excepción de  
295 que se utilizan una concentración de 12,1 y 5,0 por ciento



300

de tiolcarbamato, respectivamente, y se prueban en la misma forma que se describe en el Ejemplo I con la excepción de - que el compuesto herbicida conteniendo Attaclay<sup>R</sup> se prueba - adicionalmente a 2,0, 4,0, 8,0 y 16,0 lbs. de tiolcarbamato - por acre. Los resultados que se determinan en la Tabla I - muestran que el compuesto herbicida que contiene el carbón ac- tivado es 16 veces más eficaz como compuesto herbicida que el compuesto que contiene el aditivo sólido convencional, Atta- clay<sup>R</sup>.

305

TABLA I

Portador	Porcentaje de tiolcarbamato	Régimen de lbs. de tiolcarbamato por acre aplicadas	Avena spp	Lolium spp	Echinochloa spp	Hordeum spp	Control promedio	
310	Polvo de carbón - activado	12	1,0	100	98	80	80	89
	Attaclay <sup>R</sup> *	5,0	1,0	0	0	0	0	0
		2,0	2,0	20	0	0	0	5
		4,0	4,0	45	20	10	5	20
315		8,0	8,0	98	90	10	30	57
		16,0	16,0	99	95	70	87	88

\* (malla 20 a 40) granulado derivado de la Attapulгите, un silicato de magnesio aluminio hidratado complejo.

320

EJEMPLO IV

De nuevo, cuando se sustituye el carbón de madera por carbón activado en el compuesto herbicida del Ejemplo I



y se prueba en la misma forma que se indica en éste, se obtiene un compuesto herbicida que da el 97% de control.

325 El siguiente Ejemplo muestra compuestos herbicidas de este invento cargados a diversas concentraciones del tiolcarbamato activo.

EJEMPLO V

330 Se añade etil N,N-di-n-propiltiolcarbamato a carbón activado rociando o pulverizándolo sobre el mismo. El tiolcarbamato se carga en la concentración mostrada en la Tabla II y después se prueba en cuanto a actividad herbicida por el procedimiento de valoración arriba descrito.

TABLA II

335	<u>Fórmula de Herbicida</u>	<u>Porcentaje de tiolcarbamato</u>	<u>Porcentaje de control</u>
	1	12,1	98
	2	15,5	96
	3	25,6	92
340	4	30,4	85
	5	31,8	70
	6	34,3	61
	7	45,0	55
	8	53,7	47
345	9	69,8	9

EJEMPLO VI

Según se ha dicho anteriormente, en ciertos usos del compuesto herbicida de este invento es conve-



niente incluir ácido 2,4-diclorofenoxi acético a sus ésteres  
 350 tal como su éster de butilo o de iso-butilo, ya que estos -  
 compuestos dan control adicional sobre las diversas especies de  
 maleza de hona ancha.

Se añade etil N,N-di-n-pripultiolcarbamato a carbón -  
 activado rociándolo o pulverizándolo sobre el mismo. También se  
 355 añade el éster del ácido 2,4-diclorofenoxi acético a la fórmula  
 El tiolcarbamato y el éster se utilizan en la concentración que  
 se muestra en la Tabla II en la que se muestra la actividad her-  
 bicida de este compuesto, obtenida por el procedimiento de valo-  
 ración arriba descrito, con la excepción de que se planta también  
 360 una hilera de Brassica spp, de manera que el éster se valore -  
 para el control de la maleza de hoja ancha pre-emergente.

, TABLA III

Fórmula Herbicida	Porcentaje de tiolcar- bamato	Porcentaje de éster	% de control hierbas hoja ancha	
10	11,42	8,48	90	80

EJEMPLO VII

En una realización preferida de este invento se utili-  
 zan las siguientes recetas:

<u>Ingredientes</u>	<u>Lbs.</u>
Etil N,N-di-n-propiltiolcarbamato	1,13 (97%)
Acido 2,4-diclorofenoxi acético (2,4-D)	0,46 (98%)
Bentonita cálcica calcinada de malla 20x40	13,25
Polvo de carbón activado	3,4
Sulfonato de lignina de amonio	6,82 (solución acuosa al 42%)



375 Esta fórmula se prepara en una mezcla rociando una solución del etil N,N-di-n-propiltiolcarbamato en la arcilla, añadiendo el 2,4-D y el polvo de carbón activado y a continuación se humedece la mezcla con una solución acuosa y el sulfonato de lignina amonio y a continuación se seca el compuesto. Según el ejemplo de valoración del Ejemplo VI esta fórmula da un 82% de control de las hierbas y un 80% de la especie de maleza de hoja ancha.

380

EJEMPLO VIII

Por el mismo procedimiento que se describe en el Ejemplo VII, se prepara otra fórmula herbicida preferida de conformidad con la siguiente receta:

385	<u>Ingredientes</u>	<u>Lbs</u>
	Etil N,N-di-n-propiltiolcarbamato	1,13
	Acido 2,4-diclorofenoxi acético	0,46
	Bentonita cálcica calcinada de malla 20x40	13,25
	Polvo de carbón activado	3,4
	Melazas (sólido)	3,01

390 Esta fórmula fue calorada en la misma forma que se describe en el Ejemplo V y se halló que da el 67% de control de las hierbas y el 90% de control de la especie de maleza de hoja ancha.

EJEMPLO IX

En otra realización preferida de este invento se usa la siguiente receta.

395	<u>Ingredientes</u>	<u>Gramos</u>
	Etil N,N-di-n-propiltiolcarbamato	2,5
	Acido 2,4ediclorofenoxi acético	1,25
	Carbón activado	7,5
	Tensioactivo	0,2
	Dispersador	0,3



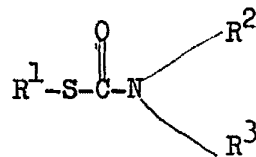
400 Los ingredientes se muelen detenidamente juntos y se añade agua suficiente para formar suspensiones recia-  
bles. Este compuesto herbicida da un 52 por ciento de con-  
trol de las hierbas y un 100 por ciento de control de la  
especie de maleza de hoja ancha.

405 Descrita suficientemente la naturaleza de la pre-  
sente invención, se hace constar expresamente que cualquier  
modificación de detalle que pudiera introducirse, se con-  
siderará incluida en la misma, siempre que no altere básicamente sus características fundamentales.

Por último, se declaran de novedad y propia invención las siguientes

410 REIVINDICACIONES

1ª).- METODO DE OBEENCION DE COMPOSICIONES HER-  
BICIDAS, caracterizado esencialmente por aplicar a la ve-  
getación no deseable una cantidad fitotóxica de una mezcla  
de carbón activado y por lo menos un tiolcarbamato de la -  
fórmula



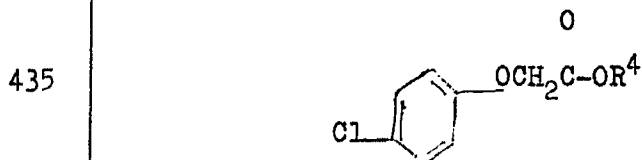
420 donde R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son independientemente grupos alquilo más  
bajos, R<sub>1</sub> es etilo, R<sup>2</sup> es n-propilo y R<sup>3</sup> es n-propilo, con-  
prendiendo el carbón activado un carbón activado del tipo



de fase líquida.

425 2ª).- METODO DE OBTENCION DE COMPOSICIONES HERBICIDAS, según la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que el carbón activado comprende carbón de madera activado, siendo R<sup>1</sup> etilo, R<sup>2</sup> n-propilo y R<sup>3</sup> n-propilo, - comprendiendo la cantidad de tiolcarbamato del 5 al 30 por ciento por peso por cien partes por peso de carbón activado y tiolcarbamato.

430 3ª).- METODO DE OBTENCION DE COMPOSICIONES HERBICIDAS, según la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que el compuesto descrito se mezcla con un aditivo inerte y un compuesto de la fórmula



440 en la que R<sup>4</sup> es un miembro seleccionado del grupo consistente en hidrógeno y un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, comprendiendo el aditivo inerte bentonita cálcica y un aglomerante seleccionado del grupo consistente en mezclas, sulfonato de lignina de amonio, sulfonato de lignina cálcica, sulfonato de lignina potásica y sulfonato de lignina sódica.

445 4ª).- METODO DE OBTENCION DE COMPOSICIONES HERBICIDAS.



Todo ello, tal y como queda expuesto en la presente memoria descriptiva, que consta de veinte hojas, - foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras y ados espacios.

Madrid, 21 de Enero 1.969

LUIS MA<sup>º</sup> DE ZUNZUNERA  
Por firmar