



377911

SECRETARIA DE ECONOMIA
REGISTRO DE PATENTES
CLASIFICACION
A-01
SUBCLAS. N

MEMORIA DESCRIPTIVA
 de una Patente de Invención a nombre de:
 AMCHEM PRODUCTS, INC., de nacionalidad
 norteamericana, domiciliada en Ambler,
 Pennsylvania, Brookside Avenue, USA; por:
 "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN
 CONCENTRADO HERBICIDA EN FORMA DE POLVO
 SECO".

.....ooo000ooo.....

Este invento se refiere a la preparación de compo-
 siciones herbicidas, y concierne particularmente a la preparación
 de concentrados herbicidas en forma de polvo, solubles en agua,
 que no se aglomeran, y que contienen 3-amino-1,2,4-triazol y
 5 tiocianato de amonio.

Es sabido, a partir de la patente española 255.774,
 que mezclas de sales de tiocianato y 3-amino-1,2,4-triazol ex-
 hiben efecto sinérgico - es decir, las sales de tiocianato po-
 tencian la actividad herbicida del 3-amino-1,2,4-triazol - y
 10 estas han probado ser tan satisfactorias comercialmente que
 se estima que una porción principal del 3-amino-1,2,4-triazol

-3-77911



vendido para fines herbicidas se utiliza en combinación con una sal de metal alcalino, de metal alcalino-térreo o de amonio del ácido tiociánico. Dado que tanto el 3-amino-1,2,4-triazol como el tiocianato son muy solubles en agua, este producto de mezcla ha estado fácilmente disponible en forma de concentrado líquido, incluso aunque el concentrado líquido no es totalmente satisfactorio - por ejemplo, para el fin de producir una composición que permanezca estable, como una solución verdadera homogénea, a temperaturas por debajo de aproximadamente -1°C , ha sido necesario añadir un ácido tal como ácido clorhídrico a la formulación para impedir la "precipitación salina" de los ingredientes activos concentrados, y esta adición de ácido hace al concentrado menos deseable debido al elevado grado de corrosividad resultante del mismo.

Correspondientemente, se han efectuado muchos intentos de preparar formulaciones secas, particularmente con el deseable tiocianato de amonio; estos han sido invariablemente insatisfactorios debido a la elevada deliquesencia del tiocianato, que comunica un caracter higroscópico inapropiado a la composición resultante, haciéndola inaceptable debido a la aglomeración, formación de pallas, etc. Dado que está generalmente admitida la deseabilidad de tener un polvo o concentrado granular soluble que solo necesite ser diluido con agua para la utilización, los intentos de hacer mínima la naturaleza higroscópica de estas formulaciones sólidas, mezclándolas con agentes desecantes para formar un concen-



trado sólido, no han tenido éxito - y, en cualquier caso, los productos que han sido fabricados de este modo son difíciles de elaborar dado que requieren espacios especialmente deshumidificados y, si permanecen expuestos incluso durante un corto periodo de tiempo, se hacen delicuescentes y por lo tanto difíciles de dosificar o medir y de utilizar. Por ejemplo, la utilización de agentes secantes convencionales (tales como pentóxido de fósforo, perclorato de magnesio, hidróxido de potasio, perclorato de bario, óxido de calcio y dióxido de silicio), por una o por otra razón, ha probado no ser satisfactorio, y por consiguiente, la preparación de formulaciones herbicidas concentradas comerciales de 3-amino-1,2,4-triazol y una sal de tiocianato soluble en agua ha quedado confinada a concentrados líquidos en que los ingredientes de 3-amino-1,2,4-triazol y de tiocianato están disueltos en agua en la concentración práctica más elevada posible.

Se ha encontrado ahora que incorporando pequeñas cantidades de un almidón que se hincha en agua fría, previamente gelatinizado y seco, en la mezcla sólida de tiocianato/triazol, se puede preparar una mezcla soluble en agua de 3-amino-1,2,4-triazol y un tiocianato soluble en agua, en forma de polvo o en forma granular, que no se licuará y que permanecerá libremente fluyente incluso bajo condiciones de elevada humedad atmosférica. Además, la mezcla así formada, cuando sea diluída con agua, tendrá suficiente solubilidad o dispersabilidad para no plantear problemas cuando se utilice para la erradicación de malas hierbas en equipos de pulverización

- 4 - 377911



convencionales, y no tendrá el efecto corrosivo y peligroso de una formulación líquida concentrada de 3-amino-1,2,4-triazol y de un tiocianato soluble en agua.

5 Por lo tanto, en un aspecto, este invento proporciona un concentrado herbicida en forma de polvo seco, que comprende una mezcla homogénea de al menos 3% en peso de almidón que se hincha en agua fría, previamente gelatinizado y seco, y una cantidad de 3-amino-1,2,4-triazol y de un tiocianato soluble tal que hay desde 0,5 hasta 1,25 partes en peso
10 de tiocianato por cada parte en peso de 3-amino-1,2,4-triazol.

Los concentrados en forma de polvo de este invento no se aglomerarán cuando estén sometidos a condiciones adversas de elevada humedad durante extensos periodos de tiempo. Por ejemplo, los concentrados de este invento permanecen libremente
15 fluyentes después de exposición a una humedad del 100% durante 48 horas y más, e incluso una exposición más larga a una humedad menor no afectará las propiedades de libre fluidez de los mismos. Adicionalmente, dichos concentrados, cuando son mezclados con agua, tienen suficiente solubilidad o dispersabilidad para que no planteen problemas en su utilización en
20 equipos de pulverización convencionales para erradicación de malas hierbas.

En los concentrados de este invento, el aminotriazol está presente normalmente en una cantidad de desde 1% hasta 60%
25 en peso del concentrado herbicida, y preferiblemente de desde 25% hasta 40% en peso.

El almidón que se hincha en agua fría, previamente



gelatinizado y seco puede ser cualquiera de los almidones
generalmente disponibles en la técnica y que se emplean normal-
mente como espesantes o aglutinantes de utilización general.
Así, pueden ser preparados a partir de cualquier tipo de pro-
ducto de almidón o fécula (de maíz, patata y arroz, por ejem-
plo) y normalmente tendrán un contenido de humedad entre apro-
ximadamente 8% y aproximadamente 15% en peso. Sin embargo,
sobre una base de disponibilidad y de costo, se prefiere el
almidón o fécula de maíz en los Estados Unidos de América, el
almidón o fécula de patata se prefiere en Europa, y el almi-
dón o fécula de arroz se prefiere en el Lejano Oriente. No
obstante, se pueden utilizar también otros almidones, tales
como almidones de tapioca y de raíces.

En general, el almidón previamente gelatinizado y
seco debe estar presente en una cantidad de al menos aproxi-
madamente 3% en peso del peso total de la composición herbi-
cida (que comprende almidón, aminotriazol y tiocianato). Can-
tidades menores darán como resultado, bajo condiciones de ele-
vada humedad, aglomeración y formación de pellas, debido
a la humedad absorbida por el tiocianato y el aminotriazol.
Desde luego, de modo preferible, el almidón está presente en
una cantidad de 4,5% en peso. No es crítico el límite superior
del almidón - aparte del aminotriazol y del tiocianato, la
totalidad del concentrado puede ser almidón - aunque normal-
mente no se incorpora más de aproximadamente 20% en peso y,
desde luego, normalmente es suficiente menos de 10%. Del modo

- 6 377911



1970

más preferible, los concentrados herbicidas preparados y formulados de acuerdo con este invento contendrán aproximadamente 4,5 a 6% en peso del almidón previamente gelatinizado y seco.

5 Los concentrados de polvo preparados de acuerdo con este invento contienen también, del modo más preferible, en calidad de un modificador de las características de fluidez, una pequeña cantidad de un material de carga inerte ultrafino. En efecto, se ha encontrado que, para la preparación de un producto comercialmente aceptable, constituye
10 casi una necesidad incorporar un material de carga inerte ultrafino. Materiales de carga ultrafinos apropiados, son por ejemplo, dióxido de silicio u óxido de aluminio, particularmente los que tienen una elevada área de superficie y un tamaño de partículas muy pequeño. Se prefieren especialmente para
15 este fin un dióxido de silicio hidratado precipitado, (tal como el vendido por Pittsburg Plate Glass Co. bajo el nombre "HiSil 233"), que tiene un tamaño medio de partículas de aproximadamente 22 milimicras y un área de superficie total de
20 aproximadamente 125 a 165 m²/g. El material de carga ultrafino se emplea convenientemente en cantidades por encima de aproximadamente 3% en peso de la composición total, pero normalmente no por encima de aproximadamente 50% en peso del total, y una composición preferida contendrá desde 5 hasta 10%
25 en peso del dióxido de silicio ultrafino hidratado precipitado. Los materiales de carga de dióxido de silicio ultrafinos empleados están comercialmente disponibles para utilizarse en



la preparación de polvos humectables.

Además de los ingredientes activos como herbicidas arriba identificados (el aminotriazol y el tiocianato de amonio, presentes en una proporción de desde 0,5 hasta 1,25 partes de tiocianato de amonio por 1 parte de aminotriazol), del polvo de almidón que se hincha en agua fría previamente gelatinizado y seco, y del material de carga ultrafino, los concentrados preparados con ayuda de este invento pueden incluir también ingredientes tales como otros materiales de carga inertes fitológicamente (por ejemplo arcilla de atapulgita, sesquicarbonato de sodio o sulfato de sodio), agentes humectantes, agentes tensioactivos y otros excipientes inertes convencionales. Dichos ingredientes opcionales constituirán normalmente desde 5 hasta 50% en peso del concentrado total.

Aunque el tiocianato de amonio constituye la sal de tiocianato preferida, se pueden utilizar también, desde luego, otras sales solubles en agua (por ejemplo tiocianato de litio o tiocianato de calcio), y se deberá hacer observar que cuando se emplea tiocianato de litio, se puede obtener un producto apropiado sin incluir ningún material de carga ultrafino.

Los concentrados herbicidas en forma de polvo preparados con ayuda de este invento pueden incluir también otras sustancias activas como herbicidas, o pueden ser incorporados o combinados con otras formulaciones herbicidas secas. Composiciones herbicidas particularmente deseables se pueden preparar combinando las formulaciones secas preparadas con ayuda de



1970

este invento con formas secas de herbicidas de triazina sustituida tales como Atrazine (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina) y Simazine (2-cloro-4,6-bis-etilamino-1,3,5-triazina), mientras que otros herbicidas que se pueden
5 emplear de este modo son Diuron (3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea), Prometryne (2,4-bis(isopropilamino)-6-(metiltio)-s-triazina), Linuron (3-(3,4-diclorofenil)-1-metoxi-1-metilurea), Monuron (3-(para-clorofenil)-1,1-dimetilurea), Siduron (1-(2-metil-ciclohexil)-3-fenilurea) y Bromacil (5-bromo-3-sec-butil-
10 6-metil-uracilo). Dichos herbicidas adicionales, cuando estén presentes, se emplearán ordinariamente en una cantidad entre aproximadamente 0,5 y 1,5 partes en peso por cada parte de aminotriazol en el concentrado seco.

Las formulaciones secas preparadas con ayuda de
15 este invento ofrecen un cierto número de claras ventajas con relación a las formas de concentrado líquido actualmente disponibles de los herbicidas de aminotriazol/tiocianato. Así, por ejemplo, las formulaciones secas facilitan el envasado, el almacenamiento y el transporte; eliminan la necesidad de
20 recipientes y de aparatos aplicadores resistentes a la corrosión; y pueden ser combinados con facilidad con formulaciones secas de un cierto número de otros herbicidas. Además, la actividad de los concentrados del invento es igual o mejor que la obtenida con formulaciones líquidas convencionales correspondientes basadas en cantidades equivalentes de los ingredien-
25 tes activos.

Se muestran más abajo resultados de ensayo con



soluciones de pulverización herbicidas acuosas a partir de los concentrados secos preparados con ayuda de este invento:

5 METODO DE ENSAYO: Plantas perennes arraigadas de Agropyron repens, Cynodon dactylon y Artemisia vulgaris, fueron pulveri-
zadas con una solución preparada a partir de un concentrado sólido de acuerdo con el invento. La solución contenía amino-
10 triazol y tiocianato en la proporción de 4:3 (véase ejemplo III dado a continuación), y fue pulverizada en una cantidad de 37,6 litros por hectárea y con un grado de aplicación tal que se aplicaron aproximadamente 3,3 o 6,6 kg/hectárea con el pulverizador transportable de remolque en forma de una pulverización foliar. En calidad de testigo, se efectuó un ensayo similar utilizando un concentrado similar pero convencional de la técnica anterior.

15 Los tratamientos se efectuaron en triplicado. Las porciones que crecen por encima de la superficie fueron cortadas y eliminadas tres semanas más tarde para permitir un estudio del nuevo crecimiento, y la evaluación final se efectuó 5 semanas después del corte de la parte superior. Se utilizó el siguiente patrón:

- 20 0 - ninguna diferencia aparente de comprobaciones
- 1-4 - algún albinismo y alguna inhibición foliar.
- 5-7 - albinismo considerable y no más de 50% del follaje en comprobaciones.
- 25 8 - Muy poco follaje y casi nada de clorofila.
- 9 - Nada de follaje, raíces o rizomas vivos presentes.
- 10 - Rizomas y raíces destruidas así como los tallos o partes superiores.



1970

- 10 - 377911

Las calificaciones para tres repeticiones, promediadas y multiplicadas por 10, igualan al porcentaje medio de destrucción de malas hierbas - mostrado en la Tabla 1 y 2 siguiente.

5

TABLA 1

Porcentaje medio de destrucción de malas hierbas con 3,3 kg/ha

10	Solución de pulverización preparada a partir de:	Agropyron	Cynodon	Artemisia	Promedio
	Formulación líquida de la técnica anterior	83	73	87	81
	Formulación seca del invento	80	73	87	80

15

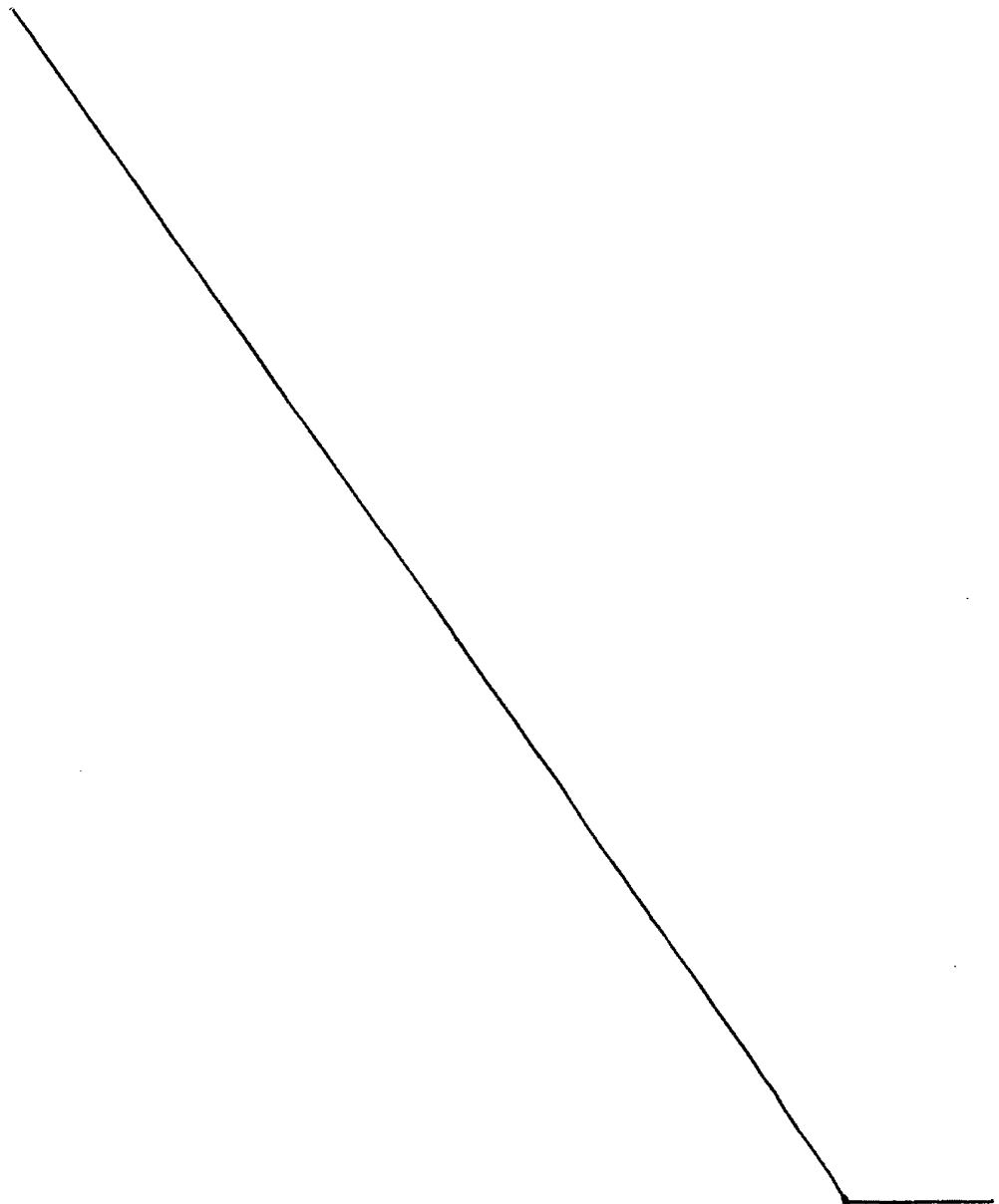
TABLA 2

Porcentaje medio de destrucción de malas hierbas con 6,6 kg/hectárea

20	Solución de pulverización preparada a partir de:	Agropyron	Cynodon	Artemisia	Promedio
	Formulación líquida de la técnica anterior	90	77	87	85
	Formulación seca del invento	90	77	87	85



Estos datos ilustran la equivalencia en cuanto
al efecto herbicida entre una pulverización herbicida prepara-
da a partir de un concentrado líquido convencional y una pul-
verización herbicida preparada a partir del concentrado seco
5 de este invento, cuando ambas son aplicadas en el mismo grado
basado en la cantidad de ingrediente activo.





377911

Los siguientes ejemplos, dados solamente a título de ilustración, muestran formulaciones apropiadas de concentrados herbicidas secos de este invento.

EJEMPLO I

5	Fécula de maiz previamente gelatinizada	4,5%
	3-amino-1,2,4-triazol	50,0%
	Tiocianato de litio	<u>45,5%</u>
		100,0%

10 EJEMPLO II

	3-amino-1,2,4-triazol	50,0%
	Tiocianato de amonio	37,0%
	Fécula de patata previamente gelatinizada	5,0%
15	Dióxido de silicio hidratado y amorfo	<u>8,0%</u>
		100,0%

EJEMPLO III

	3-amino-1,2,4-triazol	50,0%
20	Tiocianato de amonio	38,0%
	Fécula de maiz previamente gelatinizada y seca	6,0%
25	Dióxido de silicio hidratado precipitado (tamaño de partículas fino)	<u>6,0%</u>
		100,0%



EJEMPLO IV

	3-amino-1,2,4-triazol	25,0%
	Tiocianato de amonio	25,0%
	Fécula de maiz previamente gelatinizada y seca	5,0%
5	Otros herbicidas insolubles en agua finamente divididos tales como Atrazine o Simazine	30,0%
	Dióxido de silicio hidratado	5,0%
	Agentes de suspensión o dispersión	<u>10,0%</u>
10		100,0%

EJEMPLO V

	3-amino-1,2,4-triazol	40,0%
	Tiocianato de calcio	35,0%
15	Fécula de maiz previamente gelatinizada y seca	5,0%
	Dióxido de silicio hidratado y precipitado (tamaño de partícu- las fino)	5,0%
20	Agentes de suspensión o disper- sión	<u>15,0%</u>
		100,0%

Todas las anteriores formulaciones fueron prepara-
das individualmente mezclándolas a fondo durante un período de
20 minutos en un mezclador de doble cono. Después del mezcla-
do, fueron trituradas todas ellas hasta un tamaño que pasaría
a través de un tamiz de malla 20 de la escala de Tyler.

La formulación del Ejemplo IV demuestra que las
composiciones del presente invento pueden ser combinadas con

377911

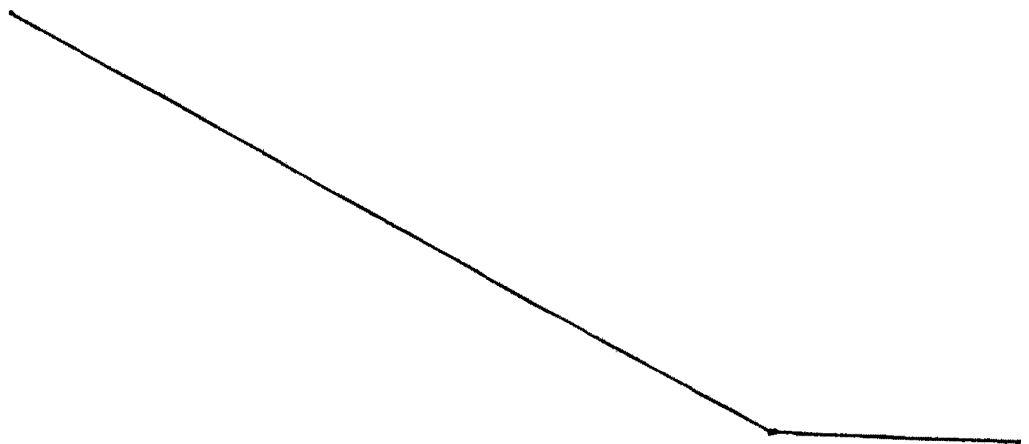


otros de los concentrados herbicidas denominados de "polvo humectable" comercialmente disponibles, sin adolecer de ningún efecto perjudicial.

5 Todas las formulaciones de los ejemplos I a V fueron evaluadas en cuanto a su caracter de aglomeración bajo condiciones de 100% de humedad a la temperatura ambiente durante un tiempo de 48 horas. Al final de las 48 horas, todas ellas estaban húmedas al tacto, pero sustancialmente no se aglomeraban. A título de comparación, se preparó una formulación sin almidón y que contenía los siguientes ingredientes:
10

	3-amino-1,2,4-triazol	45,0%
	Tiocianato de amonio	45,0%
15	Dióxido de silicio hidratado precipitado (tamaño de partículas fino - HiSil 233)	<u>10,0%</u>
		100,0%

Bajo las mismas condiciones de evaluación, esta formulación, al final de las 48 horas, estaba completamente licuada.





----- N O T A -----

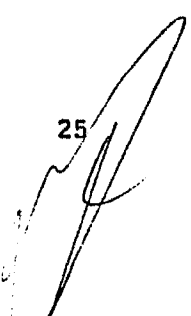
Se reivindica como nuevo y de propia invención:

5 1.- Procedimiento para la obtención de un concentrado herbicida en forma de polvo seco, caracterizado porque
comprende las operaciones de incorporar en un dispositivo
adecuado una cantidad de al menos 3% en peso de almidón que
se hincha en agua fría, previamente gelatinizado y seco, y
una cantidad de herbicida sinérgico a base de 3-amino-1,2,4-
10 triazol y de un tiocianato soluble en agua tal que por cada
parte en peso de 3-amino-1,2,4-triazol hay desde 0,5 a 1,25
partes en peso del tiocianato; mezclar y homogeneizar a fondo
estos ingredientes hasta que el producto muestra ser homogé-
neo y seco, y trituirarlo finalmente hasta un grado de finura
apropiado.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el almidón que se hincha en agua fría, previamente gelatinizado y seco, se prepara a partir de almidón o fécula de patata, maíz o arroz, y tiene un contenido de humedad de desde 8% hasta 15% en peso.

20 3.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el almidón está presente en una cantidad de desde 4,5% hasta 20% en peso.

25 4.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el almidón está presente en una cantidad de desde 4,5 hasta 6% en peso.





1970

5.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el tiocianato es un tiocianato alcalino, alcalino-térreo o de amonio.

5 6.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el tiocianato es tiocianato de sodio, litio o calcio.

7.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se incluye también una pequeña cantidad de un material de carga inerte ultrafino.

10 8.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el material de carga ultrafino es dióxido de silicio u óxido de aluminio, que tiene una elevada área de superficie y un tamaño de partículas muy pequeño.

15 9.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el material de carga ultrafino se emplea en cantidades de desde 3% en peso hasta 50% en peso de la composición total.

20 10.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la cantidad de material de carga es de desde 5% hasta 10% en peso.

25 11.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque hay uno o más materiales de carga inertes fitológicamente, y/o sesquicarbonato de sodio, y/o agentes humectantes, y/o agentes tensioactivos, y/o otros excipientes inertes convencionales, en cantidades de desde 5 hasta 50% en peso del concentrado total.

12.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores,

A large, stylized handwritten signature or scribble in the bottom left corner of the page.

377911



caracterizado porque incluye o está incorporado o combinado con una formulación herbicida seca que contiene 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina o 2-cloro-4,6-bis-etilamino-1,3,5-triazina.

5

13.- PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN CONCENTRADO HERBICIDA EN FORMA DE POLVO SECO.

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva, que consta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 24 de Marzo de 1.970

CARLOS FERNANDEZ CANDELAS
P.P.