

400335



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____

P.- 50.229  
GIC 4.2-21 Spain

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

A nombre de GREAT LAKES CHEMICAL CORPORATION.

entidad norteamericana

con domicilio en Highway 52, N.W., West Lafayette,  
Indiana, Estados Unidos de América.

por: "UN METODO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION  
DE POLVO HUMEDECIBLE DE UN COMPLEJO HALOGENADO DE  
DIHALURO CUATERNARIO"

(Clase Internacional C07d)

Int. Cl.²: A 01 N

11-3-72

POOR  
QUALITY

400335

21



5 Esta invención se refiere a nuevas composiciones de complejos halogenados de dihaluros cuaternarios, más particularmente a composiciones de complejos halogenados de dihaluros de N,N'-alcoholeno inferior-dipiridilio y de dihaluros de N,N'-dialcoholo inferior-dipiridilio, que están en forma de polvos humectables que comprenden, además del ingrediente activo, una carga inerte sólida, un agente dispersante aniónico sólido, y un agente humectante aniónico sólido, cuyas composiciones contienen los diversos ingredientes en determinadas proporciones y que tienen determinado tamaño de partícula.

10 Los complejos halogenados empleados como ingredientes activos en las composiciones de esta invención son herbicidas y desecantes-desfoliantes del algodón eficaces que tienen ciertas ventajas efectivamente sobre sus dihaluros cuaternarios precursores para estas aplicaciones y usos. Sin embargo, también son agentes de halogenación activos debido al resto de trihaluro presente en ellos y, por consiguiente, es sumamente difícil encontrar sustancias adecuadas de formulación con la que puedan combinarse sin alteración del ingrediente activo, sustancias que puedan encontrarse presentes a la vez, o actividad. Además, en contraste con sus compuestos cuaternarios precursores, los complejos halogenados son insolubles en agua, aún cuando son solubles en algunos disolventes orgánicos tales como dimetilformamida y dimetilsulfóxido,

400335

21



de manera que aunque la forma de aplicación a la vida vegetal puede ser en general la misma que la de los compuestos cuaternarios precursores, es evidente que las composiciones en que éstos se aplican no pueden ser las mismas, y se ha tropezado con muchos problemas intentando encontrar alguna composición en la que pudieran aplicarse eficaz y adecuadamente.

Mediante las composiciones de la presente invención, se proporcionan formulaciones eficaces de polvos humectables de los complejos halogenados cuaternarios, y por consiguiente una solución a tales problemas anteriores. Los ingredientes de las mismas no reaccionan unos con otros y las propias composiciones son fácilmente humectables y dispersables en agua, tienen una velocidad de sedimentación aceptable, pueden emplearse en un equipo normal de pulverización por dilución con agua, proporcionan una dispersión uniforme de sus suspensiones acuosas sobre las superficies a que se aplican y son eficaces en su empleo.

#### DESCRIPCION DE LA INVENCION

El aspecto tangible de las composiciones de la presente invención puede describirse como una composición de polvo humectable de un complejo halogenado de dihaluro cuaternario, adecuada para el empleo como suspensión herbicida o desecante-desfoliante del algodón por di

11-3-72

400335

21



lución con agua, que comprende, en mezcla íntima, por 100 partes, lo siguiente :

I. Ingrediente activo-seleccionado del grupo que consta de complejos halogenados de dihaluros de N,N'-alcohileno inferior-dipiridilio y complejos halogenados de dihaluros de N,N'-dialcohilo inferior-dipiridilio, en donde el halógeno tiene un peso molecular de 35 a 80, inclusive, aproximadamente 25-80 partes, preferiblemente unas 50-75 partes, y en especial unas 50 partes.

II. Ingredientes inertes, aproximadamente 75-20 partes, preferiblemente unas 50-25 partes, y en especial unas 50 partes, comprendiendo dichos ingredientes inertes lo siguiente :

A. Agente dispersante sólido que es una sal sódica de un agente tensioactivo aniónico;

B. Agente humectante sólido que es una sal sódica de un agente tensioactivo aniónico;

constituyendo A y B juntos aproximadamente 2 a 10 partes, en donde la proporción de A a B es de 0,5 a 3 partes por 1 parte, aproximadamente; y

C. Excipiente inerte sólido, que constituye el resto (73-10 partes, preferiblemente unas 48-15 partes, y en especial 40-48

11-3-72

400335

21 MAR



partes), siendo el tamaño de partícula de la composición tal que el 80% aproximadamente pasa por un tamiz de 0,044 mm de abertura y el 100% aproximadamente pasa por un tamiz de 0,074 mm de abertura.

5

El aspecto tangible del procedimiento o realización de la invención, puede describirse como que comprende mezclar íntimamente los ingredientes citados en las proporciones indicadas y reducir el tamaño de partícula de la composición que resulta al indicado, para preparar con ello las composiciones pulverulentas deseadas de polvo humectable de hexahaluro de N,N'-alcohileno inferior-dipiridilio o de N,N'-dialcohilo inferior-dipiridilio de la invención.

10

15

Además de cuanto antecede, las composiciones de la invención pueden contener dispersores-fijadores o adherentes para aumentar la adherencia de la composición a la planta, así como otros ingredientes no reactivos que tienen un efecto sinérgico aditivo o un efecto herbicida y/o desecante-desfoliante independiente, por ejemplo, Paraquat o Diquat, si se desea.

20

Los ingredientes activos de esta invención son complejos halogenados de dihaluro de N,N'-alcohileno inferior-dipiridilio y de N,N'-dialcohilo inferior-dipiri-

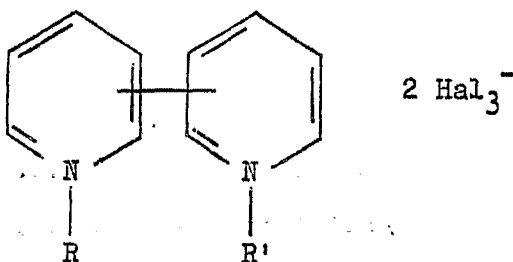
25

11-3-72



dilio, es decir, hexahaluros o bistrihaluros, que pueden representarse mediante la siguiente fórmula estructural genérica :

5



10

15

20

25

en la que R y R' son alcoholo inferior de 1 a 8 átomos de carbono y preferiblemente de 1 a 3 átomos, inclusive, cuando el grupo dipiridilio es 3,3'- ó 4,4'-dipiridilio y colectivamente alcoholeno de 1 a 4 átomos de carbono y preferiblemente 2 ó 3 átomos, inclusive, cuando el grupo dipiridilio es 2,2'-dipiridilio; Hal<sub>3</sub><sup>-</sup> es un ion trihaluro en el que el halógeno tiene un peso atómico de 35 a 80, inclusive, por ejemplo, Br<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClBr<sub>2</sub><sup>-</sup>, Cl<sub>2</sub>Br<sup>-</sup>, preferiblemente Br<sub>3</sub><sup>-</sup>. Por ejemplo, la parte de dipiridilio puede ser 2,2-, 3,3'-, 4,4'- ó sus mezclas. Cuando el grupo dipiridilio es 3,3'- ó 4,4'-, R y R' pueden ser, cada uno, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, t-butilo, u octilo. Cuando el

400335

21

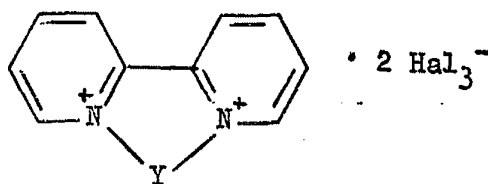


grupo dipiridilio es 2,2'-, R y R', colectivamente, pueden ser metileno, etileno, trimetileno, propileno, etc. El halógeno en  $\text{Hal}_3^-$  puede ser cloro, bromo o una combinación de cloro y bromo.

5 Resultará evidente para los expertos en la técnica que aún cuando se acepta en general que el halógeno elemental y aniónico se combina para formar el anión trihaluro  $[\text{Hal}_3^-]$ , debido a que el halógeno está unido débilmente, la fórmula  $\text{Hal}^-$ .  $\text{Hal}_2$  también describe con  
10 exactitud razonable el complejo trihaluro.

Los compuestos que siguen son compuestos representativos definidos por la fórmula anterior que pueden incorporarse como ingredientes activos en las composiciones de la invención :

15



20

Compuesto	Y	$\text{Hal}_3^-$
1	$\text{CH}_2$	$\text{Br}_3^-$
2	"	$\text{ClBr}_2^-$
3	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{Br}_3^-$

25

11-2-72

400335

21



Compuesto	Y	Hal <sub>3</sub> <sup>-</sup>
4	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	ClBr <sub>2</sub> <sup>-</sup>
5	"	Cl <sub>2</sub> Br <sup>-</sup>
6	"	Cl <sub>3</sub> <sup>-</sup>
7	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>8</sub>	Br <sub>3</sub> <sup>-</sup>
8	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Br <sub>3</sub> <sup>-</sup>
9	"	ClBr <sub>2</sub> <sup>-</sup>
10	"	Cl <sub>2</sub> Br <sup>-</sup>



Compuesto	R	R'	Hal <sub>3</sub> <sup>-</sup>
11	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br <sub>3</sub> <sup>-</sup>
12	"	"	ClBr <sub>2</sub> <sup>-</sup>
13	"	"	Cl <sub>2</sub> Br <sup>-</sup>
14	"	"	Cl <sub>3</sub> <sup>-</sup>
15	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br <sub>3</sub> <sup>-</sup>
16	"	"	ClBr <sub>2</sub> <sup>-</sup>
17	"	"	Cl <sub>2</sub> Br <sup>-</sup>

11-3-72

400335

21



Compuesto	R	R'	Hal <sub>3</sub> <sup>-</sup>
18	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Br <sub>3</sub> <sup>-</sup>
19	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Br <sub>3</sub> <sup>-</sup>

5

La presencia de grupos funcionales que no interfieren, sobre los grupos alcohilo unidos a los átomos de nitrógeno de las moléculas de 3,3'- y 4,4'-dipiridilio y/o un grupo alcohilo sobre uno o más de los átomos de carbono del anillo de dipiridilio no afecta a la utilidad de los complejos halogenados de dihaluro de dipiridilio como agentes de halogenación y herbicidas. Por consiguiente tales compuestos sustituidos son equivalentes a los correspondientes compuestos sin sustituir. Por ejemplo, los compuestos de 2,2'-dipiridilio pueden tener un grupo alcohilo inferior, preferiblemente metilo, en una o más de las posiciones 4, 5, 6, 4', 5' y 6', y los compuestos de 4,4'-dipiridilio en una o más de las posiciones 2,3, 5, 6, 2', 3', 5' y 6', y uno o ambos pero preferiblemente sólo uno de R y R' es alcohilo inferior en el que el átomo de carbono terminal está sustituido, por ejemplo, con halógeno, carboxilo, carbalcoxi inferior, fenilo, fenilo sustituido, por ejemplo, halofenilo, bromofenilo, nitrofenilo, toliilo, xililo, etc.

25

11-3-72

400335

21

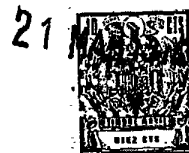


5 Tales compuestos son sólidos, habitualmente  
cristalinos, y coloreados cuando se forman partiendo de ha  
lógeno elemental. Son sustancialmente insolubles en agua  
y en la mayoría de los disolventes orgánicos. El halógeno  
elemental empleado para formar el anión trihaluro es titu-  
lable y, cuando se forma a partir de dos equivalentes mo-  
lares de halógeno, el título es habitualmente el 80-98  
por ciento del teórico.

10 Tales compuestos se preparan mezclando dos  
equivalentes molares aproximadamente, de la mezcla de ha-  
lógenos o el halógeno seleccionado, por ejemplo ClBr, Cl<sub>2</sub>,  
Br<sub>2</sub>, con el dihaluro dicuaternario de partida selecciona-  
do. Esto puede llevarse a cabo en presencia de uno de los  
disolventes utilizados habitualmente para reacciones de  
15 halogenación, por ejemplo, ácido acético glacial o acu-  
oso, cloroformo, tetracloruro de carbono, agua ó NaBr ó  
NaCl acuoso. La elección del disolvente se determina me-  
diante la solubilidad en él de la sal cuaternaria de par-  
tida. Por esta razón se prefieren, en general, los siste-  
mas acuosos.  
20

25 La reacción se lleva a cabo preferiblemente  
a temperaturas comprendidas entre -10° y 25°C, estando  
determinado el límite inferior de temperatura por la so-  
lubilidad de los reactivos en el sistema disolvente selec-  
cionado y estando determinado el límite superior de tem-

400335



peratura por el grado de descomposición del producto y/o las reacciones secundarias que pudieran tener lugar a temperaturas más elevadas.

5 Si se desea un complejo de halógeno elemental mixto, los halógenos pueden añadirse simultáneamente o sucesivamente en cantidades calculadas para producir la proporción molar deseada, o puede dejarse que el halógeno en el dihaluro dicuaternario de partida permanezca en él empleando menos de dos moles de haluro de metal alcalino, o puede utilizarse un haluro metálico que contenga el mismo halógeno que el existente en el dihaluro de 10 partida, pero diferente del halógeno del halógeno elemental empleado.

15 Si el dihaluro cuaternario de partida es un dicloruro, a la vez que la formación del complejo halogenado, por ejemplo complejo de bromo, puede hacerse reaccionar con dos equivalentes molares de bromuro de metal alcalino, por ejemplo NaBr ó KBr para formar el hexabromuro cuaternario. La reacción con un equivalente molar de 20 la sal de metal alcalino produce un complejo de dihaluro cuaternario mixto.

25 Los dihaluros cuaternarios de partida se preparan haciendo reaccionar 2,2'-, 3,3'- ó 4,4'-dipiridilo con una cantidad del agente de alcoholación suficiente para cuaternizar ambos átomos de nitrógeno. Así pues,

400335



5 se emplean al menos dos equivalentes molares del cloruro o bromuro de alcoholo seleccionado y al menos un equivalente molar del dicloruro o dibromuro de alcoholeno seleccionado. Habitualmente se emplea un gran exceso de estas cantidades. Se utilizan condiciones de cuaternización convencionales. Véanse las Patentes de EE.UU. 2.823.987, 3.202.500 y 3.332.959, Homer y colaboradores, J.Chem. Soc. (1960) 2498.

10 Las preparaciones y los ejemplos siguientes ilustran la fabricación y empleo de las composiciones de esta invención que no se limita a esto.

Preparación de dibromuro de N,N'-trimetilen-  
-2,2'-dipiridilio

15 Se agitó a reflujo durante 15 horas una mezcla de 2,2'-dipiridilio (0,077 moles) y dibromuro de 1,3-propileno (0,39 moles). Se añadió acetona y el producto que precipitó se recogió por filtración, se recristalizó y decoloró con carbón activo Darco en metanol hirviendo. Se aisló el producto con un rendimiento del 94 por ciento  
20 en dos cristalizaciones que fundían, respectivamente, a 322° y 317°C.

Preparaciones 1-3

25 Se prepararon los complejos mostrados en la Tabla I añadiendo una solución en agua del correspondiente dibromuro cuaternario de dipiridilio a una solución de

400335

21



dos equivalentes molares de bromo en NaBr acuoso a temperatura ambiente.

5 Para un ejemplo típico, se preparó un complejo dibromado del dibromuro de N,N'-etilen-2,2'-dipiridilio, añadiendo con agitación una solución de 760 g. (0,78M) de dibromuro de N,N'-etilen-2,2'-dipiridilio a 249 g de bromo en 1500 ml de agua que contenían 200 g de NaBr. Se recogió el complejo que precipitó inmediatamente, se lavó con agua y se secó al aire, obteniéndose 962 g<sup>\*</sup> (92,5 por ciento) del complejo dibromado. Por titulación del halógeno con KI-tiosulfato de la forma habitual se encontró 94,5 por ciento del halógeno titulable teórico.

10

15 \* Rendimiento combinado de dos reacciones repetidas.

20

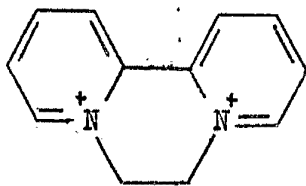
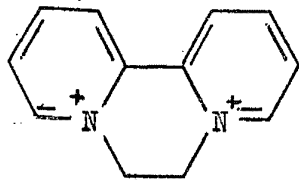
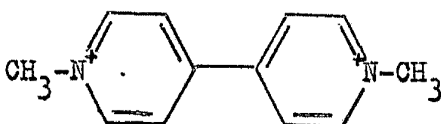
25

11-3-72

400335



TABLA I

Estructura	Rendi P.de F.		% de Título	
	mien- 20	to %	Br <sub>2</sub> en % del	Br <sub>2</sub> de Br <sub>2</sub> , % del
5 	2 Br <sub>3</sub> <sup>-</sup>	92,5	170-185	48 94,5
10 Bistribromuro de 6,7-dihidrodiprido[1,2-a:2', 1'-c]pirazidinio (comunmente, bistribromuro de N,N'-etilen-2,2'-dipiridilio)				
15 	2 Br <sub>3</sub> <sup>-</sup>	80	161-163	47 98
20 Bistribromuro de 7,8-dihidro-6H-dipirido[1,2-a:2', 1'-c]diazepidinio				
25 	2 Br <sub>3</sub> <sup>-</sup>	88	255(d)	48 95
Bistribromuro de 1,1'-dimetil-4,4'-dipiridilio (comunmente, bistribromuro de N,N'-dimetil-4,4'-dipiridilio).				

11-3-72

400335



Preparación 4 - Bisclorodibromuro de N,N'-  
-dimetil-4,4'-dipiridilio

5 Se añadió con agitación una solución de 64,3 g (0,25 moles) de dicloruro de N,N'-dimetil-4,4'-dipiridilio en 160 g de agua, a una solución de 88 g (0,55 moles) de bromo y 32,2 g (0,55 moles) de cloruro sódico en 250 ml de agua.

10 El complejo bromoclorado de color amarillo anaranjado precipitó de la solución. Después de lavar con agua y secar, el complejo tituló 82% del halógeno teórico.

Preparación de Dibromuro de N,N'-di-n-propil-  
-4,4'-dipiridilio

15 Se preparó el dibromuro de N,N'-dipropil-4,4'-dipiridilio agitando una mezcla de 15,6 g (0,1 moles) de 4,4'-dipiridilo y 50g (0,407 moles) de bromuro de n-propilo en 100 ml de n-propanol durante 24 horas a reflujo. La mezcla de reacción se evaporó a sequedad bajo vacío y el residuo se suspendió en acetona. Se filtró el  
20 producto y se lavó con acetona.

Preparación 5 - Bistribromuro de N,N'-di-n-  
-propil-4,4'-dipiridilio

25 Se añadió una solución agitada de 40,2 g

400335



5 (0,1 moles) de dibromuro de N,N'-di-n-propil-4,4'-dipi-  
ridilio en 100 ml de agua a una solución de 35 g (0,22  
moles) de bromo y 22,5 g (0,22 moles) de bromuro sódico  
en 60 ml de agua. El complejo de bromo de color anaran-  
jado precipitó inmediatamente. Se recogió por filtración  
con succión y se lavó con agua.

La titulación de bromo mediante el método  
normal del tiosulfato, mostró un título de bromo activo  
del 95% del teórico.

10

Preparación 6 - Bisclorodibromuro de N,N'-  
-etilen-2,2'-dipiridilio

15 Se añadió bromo, 88 g (0,55 moles) a una  
solución de 32,2 g (0,55 moles) de cloruro sódico en 250  
ml de agua. Después se añadió con agitación una solución  
de 64,3 g (0,25 moles) de dicloruro de N,N'-etilen-2,2'-  
dipiridilio en 158 g de agua. Precipitó el producto de  
color amarillo.

20 Después de lavar con agua y desecar, el pro-  
ducto tituló 85% del halógeno teórico.

25

11-3-72

400335

21 MAR



Ejemplo 1 - Formulaci3n de polvo humectable

Ingrediente activo 50 partes  
(GLC 506 o 514) <sup>®</sup>

5

Ingredientes inertes

HiSil 233 (síllice) - Carga

o excipiente 46 partes

Marasperse N-22 - Agente

dispersante (Sal s3dica

10

de 3cido lignosulf3nico) 2 partes

Emcol L72-34 - Agente hu-

mectante (Sal s3dica de

octilbencenosulfonato) 2 partes

15

100 partes en

peso

20

Las sustancias anteriores se formularon en lotes uniformes, mezclando todas ellas uniformemente. La mezcla se moli3 en un molino de bolas cer3mico y se micro-

25

<sup>®</sup>GLC 506 es el nombre en c3digo del producto de la Preparaci3n 1.

GLC 514 es el nombre en c3digo del producto de la Preparaci3n 3.

400335



5 tamizó en una unidad de microtamizado de acero inoxidable. El material que se aglomeró se volvió a microtamizar. El producto final tenía un tamaño de partícula tal que pasaba a través de un tamiz de 0,074 mm de abertura y del 80 al 90% pasaba a través de un tamiz de 0,044 mm de abertura. En otro procedimiento de tratamiento alternativo, un molino de aire o un molino Raymond reemplazó al molino de bolas.

10 El producto se envasó y se recomendó para emplear por dilución con hasta 834 litros de agua aproximadamente por kilogramo de polvo humectable del 50% para uso como herbicida, y hasta 417 litros de agua aproximadamente por kilogramo de polvo humectable del 50% para uso como desecante-desfoliante del algodón, y en todo  
15 caso, preferiblemente, unos 167 a 250 litros de agua por kilogramo de polvo humectable del 50%. Al mezclar en un equipo normal de pulverización, el material se humedeció rápidamente, se suspendió con facilidad y se mantuvo en suspensión durante el periodo de aplicación. Los resultados en aplicaciones tanto como herbicida como desecante-  
20 -desfoliante del algodón, fueron excelentes.

25 Para obtener los mejores resultados, se añade un dispersor-fijador o adherente tal como el Activador de dispersión Multifilm X-77 de Colloidal Products Corporation (producto compuesto no iónico de alcoholaril-

400335



polietoxietanol y ácidos grasos libres) o el WK de duPont  
(éter dodecílico de polietilenglicol) para asegurar la  
difusión a través del follaje, mezclando de 62,5 ml a  
125 ml de tal producto comercial con unos 100 litros de  
5 pulverización justamente antes de su empleo según la prác-  
tica habitual en la técnica. Alternativamente, pueden in-  
corporarse dispersores-fijadores o adherentes inertes a  
las propias composiciones de polvo humectable, con tal que  
no resulten perjudicadas la humectabilidad, la capacidad  
10 de dispersión y la capacidad de suspensión.

Ejemplo 2 - Formulación de polvo humectable

Sustancialmente de la misma manera indicada  
en el Ejemplo 1, se prepara la siguiente composición de  
15 polvo humectable:

Partes en peso

GLC 514 (Bistribromuro  
de 1,1'-dimetil-4,4'-  
20 -dipiridilio) 6.

GLC 506 (Bistribromuro  
de 1,1'-etilen-2,2'-  
-dipiridilio)

50

25

400335

21 MAR 1972



Partes en peso

Ingredientes inertes

Excipiente - HiSil

233, sílice 44

5

Agente dispersante -

Daxad 11 (Sales só-

dicas de ácidos al-

cohol-naftalensul-

fónicos polimeri-

10

zados) 4

Agente humectante -

Emcol L72-34 (Sal

sódica de octilben

zenosulfonato) 2

50

15

100

El % del excipiente fué tal que diera un polvo humectable con un 24% de título de bromo. activo.

20

Estos productos fueron excelentes desde el punto de vista de humectabilidad rápida y de la capacidad de suspensión y mantenimiento de la suspensión durante todo el periodo de aplicación como herbicida y desecante-desfoliante del algodón. Esta formulación, así como también la formulación del Ejemplo 1, fué muy superior a otras numerosas composiciones de polvo humectable propues-

25

400335



tas, que fueron inadecuadas en una o más de las caracte-  
rísticas requeridas. Es sumamente importante tener un  
agente humectante adecuado para el ingrediente activo en  
estas composiciones de polvo humectable, aún cuando se  
5 emplée un agente dispersante satisfactorio, y diversos  
agentes humectantes propuestos no fueron efectivos aún  
en combinación con Daxad 11, mientras que otros inducían  
la aglomeración. Por otra parte el empleo de algunas sales  
de calcio y amonio de agentes dispersantes aniónicos dió  
10 como resultado composiciones definitivamente inferiores.

Ejemplo 3 - Composiciones de polvo humecta-  
ble

Protocolo :

15 Se prepararon varias composiciones de polvo  
humectable de la manera del Ejemplo 1 utilizando un molino  
de aire o un molino de bolas y se ensayaron por sus caracte-  
rísticas de humectabilidad y su capacidad de suspensión.  
Las composiciones preparadas fueron las siguientes:

20

25

11-3-72



400335

	<u>GLC 514</u>		<u>Composición</u>	<u>GLC 506</u>	
	75%	50%		75%	50%
	75,0	50,0	GLC 514		
	--	--	GLC 506	75,0	50,0
5	2,0	2,0	Emcol L72-34	2,0	2,0
	4,0	4,0	Daxad 11 (+ 11G)	4,0	4,0
	19,0	44,0	HiSil 233	19,0	44,0
			o MicroCel 8E		
			(silicato cálcico)		

10

Las sustancias fueron dispersadas cada una por separado vertiendo rápidamente 3 gramos de las mismas en 100 mililitros de agua. Se determinó visualmente el tiempo de humedecimiento como el momento en que la totalidad del sólido había dejado la superficie del agua. La capacidad de suspensión se determinó en minutos como el número de mililitros de suspensión acumulados en el fondo del frasco al término de un tiempo dado.

15

Resultados :

20

Los resultados del ensayo fueron los siguientes:

25

En lo que respecta a la composición de GLC 514 al 50%, se habían recogido 2 ml de sedimento después de 5 minutos y 12 ml después de 20 minutos. La reconstitución después de dejar estar 24 horas fué excelente. Se

400335



observó una humectabilidad completa en 12-20 segundos (5 ensayos). Comentario: Buena capacidad de dispersión, buena capacidad de suspensión; reconstitución excelente.

5 Los resultados obtenidos con la composición de polvo humectable de GLC 514 al 75% fueron aún mejores. Sólo había aparecido 1 ml de sedimento después de 5 minutos, 6 ml después de 30 minutos y 10 ml después de 60 minutos. La reconstitución después de dejar estar 24 horas fué excelente.

10

La composición de GLC 506 al 50% se preparó moliendo en un molino de bolas y era comparable en sus características. Sólo se habían recogido 5 ml de sedimento después de 10 minutos y 12 ml después de 30 minutos. La reconstitución después de dejar estar 24 horas fué excelente. Se observó que su tiempo de humedecimiento era de 12-20 segundos. Comentario : Buena capacidad de dispersión; buena capacidad de suspensión; reconstitución excelente.

15

20 La composición de polvo humectable de GLC 506 al 75% fué comparable en resultados a la composición de GLC 514 al 75%.

Todas las composiciones mostraron aproximadamente los mismos tiempos de humedecimiento, requiriendo las composiciones al 75% tiempos algo más largos para

25

400335



La humectabilidad completa como era de esperar.

Otros agentes dispersantes eficaces que pueden substituirse en las formulaciones anteriores de los Ejemplos 1-3 incluyen sales sódicas de ligninas sulfonadas, tales como Marasperse N-22, Polyfon H-F (lignosulfonatos sódicos que tienen de 0,5 a 4 moles de sulfonación por unidad de lignina de 840 gramos), Dispersol T (sal disódica del ácido metilen-bis-naftalensulfónico) y semejantes. Los agentes dispersantes de ácidos sulfónicos y en especial tales agentes dispersantes de ácidos sulfónicos polímeros, son preferidos. Todos ellos son tensioactivos, pero destinados especialmente a dispersantes.

Otros agentes humectantes eficaces que pueden substituirse en las formulaciones anteriores de los Ejemplos 1-3 incluyen sulfatos de éter laurílico y sodio, sulfosuccinatos de sodio, N-metil-N-oleiltaurato de sodio (Igepon T-77) y semejantes. Todos ellos son tensioactivos pero destinados especialmente a humectantes.

Proporción de A a B - Eficaz : 0,5 a 3 partes por 1; Preferida : 1 a 3 partes por 1. Se encontraron asimismo satisfactorias las composiciones según los ejemplos anteriores en que 5 partes de dispersante y 5 partes de agente humectante, 2 partes de dispersante y 4

400335 21



partes de agente humectante y en donde 6 partes de dispersante y 2 partes de agente humectante reemplazaron a las cantidades empleadas en los ejemplos anteriores.

5 Intervalo a A y B - Eficaz: 2 a 10 partes; preferiblemente 4 a 6 partes, por 100 partes de composición total.

10 Otras cargas o vehículos inertes que pueden sustituirse en las formulaciones anteriores de los Ejemplos 1-3 incluyen arcillas inertes pulverulentas, yeso, silicato cálcico, silicato magnésico y semejantes. Intervalo 73-10, preferiblemente 49-15, especialmente 40-48 partes por 100 partes de composición total.

15 Ejemplo 4.- Formulaciones de polvo humectable

20 Cada uno de los hexahaluros de N,N'-alcoholeno inferior-dipiridilio y hexahaluros de N,N'-dialcoholo inferior-dipiridilio de las Preparaciones 2 y 4 a 6 se preparan en forma de composiciones de polvo humectable en la forma y proporciones de los Ejemplos anteriores 1-3. Se preparan suspensiones estables satisfactorias por dilución de estas composiciones de polvos humectables con agua, y las composiciones de polvos humectables muestran una humectabilidad rápida y buena capacidad de dispersión. Su capacidad de suspensión también es buena y

25

400335



5 su reconstitución después de dejar estar durante 24 horas es excelente. Estas composiciones son útiles de la misma manera que las composiciones de los Ejemplos 1-3, por ejemplo, por dilución con agua, como herbicidas y desecantes-desfoliantes del algodón eficaces.

EJEMPLOS DE ENSAYOS EN EL TERRENO

10 El aspecto tangible del método de empleo de la presente invención se refiere a la aplicación de las composiciones de la invención para el crecimiento de la vegetación en una cantidad eficaz como herbicida o para madurar plantas de algodón en una cantidad eficaz como desecante-desfoliantes, para llevar a cabo un daño sustancialmente grave a la planta (empleo herbicida) o la desecación-desfoliación de la planta de algodón madura (empleo desecante-desfoliante del algodón), respectivamente. Los  
15 ensayos en el terreno con las composiciones de polvos humectables anteriores, han confirmado su idoneidad para el uso a que se destinan. Las dispersiones preparadas partiendo de dichas composiciones mezclando de 167 a 250 litros  
20 de agua con cada kilogramo de polvo humectable, se pulverizaron uniformemente sobre el medio vegetal en crecimiento a tratar, para dar de 0,56 a 1,68 kilogramos de ingrediente activo por hectárea, utilizando equipo de pulverización normal. Ensayos de desecación-desfoliación del algodón  
25 llevados a cabo con ellas a estos niveles de aplicación

400335



5 en Mississippi, California, Arizona, Texas y en aplicaciones de ensayos en invernadero, mostraron que las composiciones y sus dispersiones eran estables, fácilmente humectables y dispersables, y tenían buena capacidad de suspensión y unas características de reconstitución excelentes, y eran altamente eficaces y de hecho superiores en la desecación-desfoliación, incluyendo un marchitamiento rápido, de plantas de algodón maduras, sin interferir con la apertura normal de la cápsula madura del algodón. En ensayos en el terreno llevados a cabo en Hawai, Oregon y Texas para comprobar la actividad herbicida frente a diversas plantas, a 0,56 a 1,68 kilogramos de ingrediente activo por hectárea, se puso de manifiesto una represión herbicida excelente inmediatamente después del brote de ma-  
10 las hierbas y de maleza de hoja ancha, así como la destrucción casi completa de hierba y maleza de hoja ancha, en especial a los niveles de aplicación superiores, utilizando suspensiones acuosas preparadas a partir de las composiciones de polvos humectables de la invención.

15  
20 Como ya se ha descrito, los ingredientes activos de complejos halogenados de dihaluros cuaternarios de esta invención son herbicidas potentes. En contraste con sus dihaluros cuaternarios precursores, son agentes desecantes-desfoliantes superiores, que son especialmente  
25 útiles como desecantes-desfoliantes y que no muestran su-

400335

21

MAR 21 1972



5 presión de la apertura de las cápsulas maduras de las plantas de algodón tratadas con ellos. Los complejos bromados son particularmente útiles para este propósito. Su eficaz actividad como desfoliantes y desecantes les hacen útiles también para limpiar rápidamente zonas de jungla y vías férreas y caminos de uso general.

10 Las composiciones de esta invención pueden emplearse como desecantes-desfoliantes aplicando las mismas a la zona a desfoliar en una cantidad eficaz para desfoliar y/o desecar por lo menos sustancialmente la flora de la zona tratada. En general se emplean hasta 4,5 kilogramos de ingrediente activo por hectárea. También son eficaces cantidades mayores pero no son rentables y son innecesariamente costosas, y de ordinario no dan por resultado una desfoliación aumentada. En general, se emplea la cantidad de composición suficiente para proporcionar el compuesto activo seleccionado en la proporción de 0,11 - 2,2 kilogramos por hectárea aproximadamente, preferiblemente entre 0,22 y 1,12 kilogramos por hectárea, dependiendo la cantidad exacta del tipo de plantas a desfoliar, de su densidad y del tanto por ciento perdido por arrastre durante la aplicación. Por ejemplo, plantas de algodón maduras plantadas a densidades normales pueden desecarse y desfoliarse suficientemente (85 por ciento) permitiendo la recolección mecánica sin casi

15

20

25

40033521



desperdicio de tallos aplicando uniformemente a las mismas el bistribromuro de N,N'-dimetil-4,4'-dipiridilio (GLC 514) ó GLC 506 en forma de polvo humectable dispersado en la proporción de 0,14 a 0,22 kilogramos por hectárea. A niveles de tratamiento más elevados (0,28 a 3,4 kilogramos por hectárea), puede conseguirse una desfoliación de 95-98 por ciento. Se aprecia que niveles de tratamiento más bajos favorecen la desecación, mientras que niveles de tratamiento más altos favorecen la desfoliación.

Las composiciones de esta invención pueden emplearse también como herbicidas aplicándoles a la zona a ser desprovista de vegetación. Habitualmente se aplican para este propósito en una cantidad eficaz para dañar gravemente, al menos sustancialmente, y preferiblemente matar la flora de la zona tratada. En general, se emplea una cantidad de ingrediente activo inferior a 28 kilogramos por hectárea. También son eficaces cantidades mayores pero de ordinario no dan por resultado una desfoliación aumentada. Habitualmente, el ingrediente activo seleccionado se emplea en cantidad comprendida entre 0,22 y 11,2 kilogramos por hectárea, aproximadamente, de preferencia entre 0,56 y 5,6 kilogramos por hectárea, dependiendo la cantidad exacta del resultado deseado, del tipo de plantas a matar, de su densidad, edad y extensión del crecimiento,

400335

21



5 y del tanto por ciento de herbicida perdido por arrastre durante la aplicación. Por ejemplo, plantas en crecimiento de pie de ánade, tomate, rábano, pepino, plantas de judía arriñonada roja, trigo, hierba de Johnson, avena, algodón, etc, mueren o se dañan gravemente aplicando uno de los complejos de la invención, por ejemplo, el bistri-  
10 bromuro de 1,1'-dimetil-4,4'-dipiridilio (GLC 514) ó GLC 506, de manera uniforme a dichas plantas en la fase inmediatamente después del brote, en la proporción de 0,56 a 2,24 kilogramos por hectárea. A niveles de tratamiento más elevados (2,8 a 11,2 kilogramos por hectárea), puede conseguirse el 100 por cien de muerte virtualmente de todos los tipos de plantas.

15 Los resultados exactos, tanto los resultados obtenidos si se emplean como herbicidas o desecantes-desfoliantes del algodón, y la cantidad exacta de sustancia activa necesaria para conseguirles, variarán algo, habitualmente, dependiendo de condiciones climáticas tales como la temperatura y la humedad.

20 Con objeto de aplicar uniformemente el complejo halogenado, tanto si se emplea como desecante-desfoliante o como herbicida, o para cualquier otro empleo, debe aplicarse en forma diluida en un excipiente por razones de seguridad, economía y eficacia. Tal excipiente  
25 debe cumplir ciertos requisitos para hacer que el ingre-

21 MAR 1972

400335

5     diente activo sea eficaz al máximo en su empleo. Los polvos humectables de la invención llenan completamente estos requisitos y proporcionan una forma muy eficaz de administración de los complejos de dihaluros cuaternarios de dipiridilio en la zona a que se destina su uso. Como se ha descrito anteriormente sólo requieren una sencilla dilución con agua, después de lo cual pueden aplicarse rápida y eficazmente de cualquiera de las formas convencionales, a la flora a tratar.

10

REIVINDICACIONES

15

20     Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

25

1.- Un método para la preparación de una composición de polvo humedecible de un complejo halogenado de dihaluro cuaternario adecuada para el empleo como

11-3-72

400335 21



suspensión herbicida o desecante-desfoliante del algodón por dilución con agua, que comprende mezclar íntimamente las sustancias siguientes en las siguientes proporciones por 100 partes en peso: I. ingrediente activo - seleccionado del grupo que consta de complejos halogenados de dihaluros de N,N'-alcoholeno inferior-dipiridilio y complejos halogenados de dihaluros de N,N'-dialcoholo inferior-dipiridilio, en donde el halógeno tiene un peso molecular de 35 a 80, inclusive, aproximadamente 25-80 partes; II. ingredientes inertes - aproximadamente 75-20 partes, comprendiendo dichos ingredientes inertes lo siguiente: A. agente dispersante sólido que es una sal sódica de un agente tensioactivo aniónico, B. agente humectante sólido que es una sal sódica de un agente tensioactivo aniónico, constituyendo A y B juntos aproximadamente 2 a 10 partes, en donde la proporción de A a B es de 0,5 a 3 partes por 1 parte, aproximadamente; y C. vehículo inerte sólido, que constituye el resto; y reducir el tamaño de partícula de la composición así producida para que el 80% aproximadamente, pase por un tamiz de 0,044 mm de abertura y el 100% aproximadamente, pase por un tamiz de 0,074 mm de abertura.

2.- Un método según la reivindicación 1, en el que I se encuentra presente en cantidad de 50 a 75 partes aproximadamente y II se encuentra presente en

11-3-72

40033521



cantidad de 50 a 25 partes aproximadamente.

3.- Un método según la reivindicación 1, en el que I se encuentra presente en cantidad de 50 partes aproximadamente y II se encuentra presente en cantidad de 50 partes aproximadamente.

5

4.- Un método según la reivindicación 1, en el que II es sílice, A es la sal sódica de un agente tensioactivo de ácido sulfónico y B es la sal sódica de un agente tensioactivo de ácido sulfónico, en donde A y B constituyen juntos 4 a 6 partes aproximadamente y en donde la proporción de A a B es de 1 a 3 partes por 1 parte, aproximadamente.

10

5.- Un método según la reivindicación 1, en el que II es sílice, A es la sal sódica de un ácido sulfónico polímero y B es la sal sódica de un agente tensioactivo de ácido sulfónico, en donde A y B constituyen juntos 4 a 6 partes aproximadamente y en donde la proporción de A a B es de 1 a 3 partes por 1 parte, aproximadamente.

15

6.- Un método según la reivindicación 4, en el que I es bistrihaluro de N,N'-dialcoholo inferior-4,4'-dipiridilio, en donde el halógeno es bromo o cloro.

20

7.- Un método según la reivindicación 4, en el que I es bistribromuro de N,N'-dialcoholo inferior-4,4'-dipiridilio.

25

11-3-72

400335

21



8.- Un método según la reivindicación 4, en el que I es bistribromuro de N,N'-dimetil-4,4'-dipiridilio.

5 9.- Un método según la reivindicación 4, en el que I es bistribromuro de N,N'-etilen-2,2'-dipiridilio, en donde el halógeno es bromo o cloro.

10.- Un método según la reivindicación 4, en el que I es bistribromuro de N,N'-etilen-2,2'-dipiridilio.

10 11.- Un método según la reivindicación 4, en el que A es la sal sódica de un ácido alcohol-naftalensulfónico polimerizado y B es la sal sódica de un alcohol-bencenosulfonato.

15 12.- Un método para la preparación de una composición de polvo humedecible de un complejo halogenado de dihaluro cuaternario.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

20 Esta Memoria consta de treinta y cuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

21 MAR 1972

P.A.

25

FMM  
11-3-72

Alvario de Patentes  
1972