



PATENTE DE INVENCION

ICI CASE PP.24933-SPAIN

..... A.O.I.N. ....

413607

## *Memoria Descriptiva*

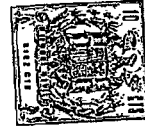
*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPOSICIONES HERBICIDAS CON-  
CENTRADAS BASADAS EN SALES CUATERNARIAS DE BIPYRIDILIO.

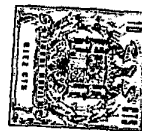
*Solicitante:* IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad ingle-  
sa, residente en Imperial Chemical House, Millbank,  
Londres, S.W.1., Inglaterra.-

Esta Invención se relaciona con un procedimien-  
to para preparar composiciones herbicidas concentradas que  
contienen, como ingrediente activo, una sal cuaternaria  
de bipyridilio herbicida.

5. Después del descubrimiento de las propiedades in

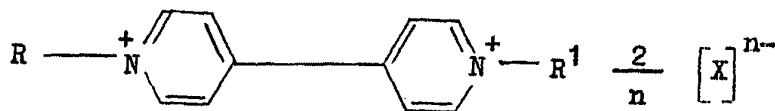
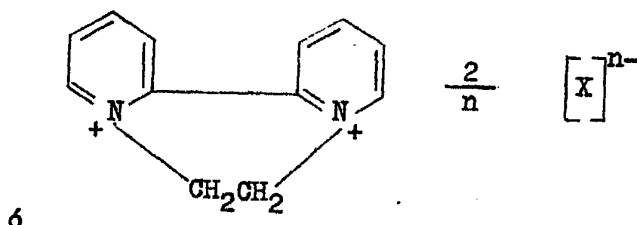


- secticidas del DDT y de la síntesis de los destructores de malas hierbas, de tipo hormonal, ejemplificados por el ácido 2,4-diclorofenoxiacético, se ha desarrollado una amplia gama de pesticidas útiles en agricultura para controlar las plagas
5. fungales y de insectos así como los hierbajos. A pesar de que estas sustancias son necesariamente tóxicas para ciertas formas de vida, cuando se utilizan con las debidas precauciones y de acuerdo con las normas gubernamentales, dichas sustancias no presentan peligro alguno para la vida humana. Sin embargo, a
10. pesar de los esfuerzos realizados para hacer que las personas relacionadas con los pesticidas adopten prácticas de manejo seguras, ocurren realmente casos de mala utilización de los pesticidas. Una práctica insegura particular en el caso de pesticidas líquidos, consiste en transferir una pequeña cantidad
15. del pesticida concentrado a un recipiente doméstico, tal como una botella de bebida para su ulterior empleo en el hogar. El riesgo anexo a esta práctica es desde luego el que un niño o persona desprevenida coja la botella e ingiera el contenido con consecuencias posiblemente serias.
20. Se ha encontrado ahora un método para formular soluciones acuosas concentradas de sales cuaternarias de bupiridilio herbicidas que reduce la posibilidad de ingerir accidentalmente estos herbicidas en las circunstancias anteriormente descritas.
25. De acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición herbicida concentrada que comprende una solución acuosa de una sal de un catión cuaternario de bupiridilio herbicida, que contiene un aromatizante a base de una alquilpiridina. El olor desagradable del aromatizante actúa como una
30. señal de que la composición no es una bebida.



Con preferencia, la composición comprende también un agente de superficie activa. Las sales preferidas de cationes cuaternarios de biperidilio herbicidas para utilizarse en las composiciones de la invención, son aquellas de las siguientes fórmulas:

5.



10. en donde R y R<sup>1</sup>, que pueden ser iguales o diferentes, representan radicales alquilo de 1 a 4 átomos de carbono que puedan estar sustituidos por hidroxilo, halógeno, carboxilo, alcoxi inferior, alquilcarbonilo inferior, alcoxycarbonilo inferior, carbamoilo o N-alquil(inferior)sustituido-carbamoilo;  $\left[ \text{X} \right]^{n-}$  representa un anión y n es un entero de 1 a 4 inclusive. Por los términos alcoxi, alcoxycarbamoilo, alquilcarbonilo o alquilo inferiores, se quiere dar a entender radicales que contienen un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono.
- 15.

Las sales particularmente preferidas de cationes cuaternarios de biperidilio herbicidas, son las indicadas a continuación:

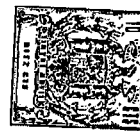
20. Dibromuro de 1,1'-etileno-2,2'-biperidilio (dibromuro de diquat)
- Dicloruro de 1,1'-dimetil-4,4'-biperidilio (dicloruro de paraquat)



Dicloruro de 1,1'-di-2-hidroxiethyl-4,4'-bipiridilio  
 Dicloruro de 1-(2-hidroxiethyl)-1'-metil-4,4'-bipiridilio  
 Dicloruro de 1,1'-di-carbamoilmetil-4,4'-bipiridilio  
 Dicloruro de 1,1'-bis-N,N-dimetilcarbamoilmetil-4,4'-bipiridilio  
 5. Dicloruro de 1,1'-bis-N,N'-diethylcarbamoilmetil-4,4'-bipiridilio  
 Dicloruro de 1,1'-diacetoniil-4,4'-bipiridilio  
 Dibromuro de 1,1'-diethoxycarbonilmetil-4,4'-bipiridilio  
 Dibromuro de 1,1'-dialil-4,4'-bipiridilio.

Los nombres que aparecen entre paréntesis al lado de algunos de los compuestos de la lista anterior, son los nombres comunes aceptados para la porción catiónica de estos compuestos. De este modo, "paraquat" es el nombre común para el catión 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilio. El paraquat es un catión de bipiridilio particularmente preferido para utilizarse en las composiciones de la invención.

Puesto que el efecto herbicida de un catión cuaternario de bipiridilio es función de la naturaleza del anión asociado, la elección del anión constituye una materia de conveniencia, en función, por ejemplo, del costo. Con preferencia, el anión es uno que proporciona una sal de una solubilidad en agua conveniente. Ejemplos de aniones, que pueden ser monovalentes o polivalentes, incluyen: acetato, bencenosulfonato, benzoato, bromato, bromuro, butirato, clorato, cloruro, citrato, formato, fluorsilicato, fumarato, fluorborato, yoduro, lactato, malato, maleato, metilsulfato, nitrato, propionato, fosfato, salicilato, sulfamato, succinato, sulfato, tiocianato, tartrato y p-toluenosulfonato. La sal del catión de bipiridilio herbicida puede formarse a partir de diversos aniones similares o mezclas de aniones diferentes. Puede prepararse una sal que posea cualquier anión particular deseado, bien por



- síntesis directa a partir de reactivos que incluyen el anión deseado, o bien por intercambio del anión de una sal previamente preparada por el anión preferido, mediante métodos conocidos en la técnica, por ejemplo pasando una solución de la sal previamente preparada a través de una resina intercambiadora de iones. Por razones de conveniencia y economía, el anión cloruro constituye un anión particularmente preferido.
5. Puesto que la actividad herbicida característica de una sal de un catión cuaternario de bupiridilio herbicida, reside solamente en el catión, es costumbre utilizar concentraciones de ingrediente activo y proporciones de aplicación en términos de la cantidad de catión cuaternario de bupiridilio empleado, evitando de este modo la inconveniencia de tener que utilizar distintas proporciones de aplicación para distintas sales del mismo catión cuaternario de bupiridilio.
10. Por consiguiente, las proporciones de aplicación y concentraciones utilizadas en esta memoria, se relacionan con la cantidad de catión cuaternario de bupiridilio herbicida, a menos que se especifique lo contrario.
15. La cantidad de catión cuaternario de bupiridilio herbicida, presente en las composiciones de la invención, es con preferencia de 50 a 300 g por litro y más particularmente de 100 a 250 g por litro.
20. Los agentes de superficie activa pueden ser catiónicos, no iónicos o aniónicos. En términos generales, se prefieren más los agentes de superficie activa catiónicos y no iónicos que los agentes de superficie activa aniónicos, para utilizarse en las composiciones de la invención, ya que los últimos pueden interactuar indeseablemente con la sal cuaternaria de bupiridilio de la composición. Ejemplos de agentes de
- 25.
- 30.



superficie activa no iónicos para utilizarse en las composiciones de la invención, son los productos de condensación de óxido de etileno con alquifenoles, tales como octilfenol, nonilfenol y octilcresol. Otros agentes no iónicos son los ésteres parciales derivados de ácidos grasos de cadena larga y anhídridos de hexitol, por ejemplo monolaurato de sorbitán; los productos de condensación de dichos ésteres parciales con óxido de etileno y las lecitinas.

5. La cantidad de agente de superficie activa presente en la composición, es con preferencia de 20 a 100 g por litro de composición.

10. Ejemplos de agentes de superficie activa, incluyen las sales cuaternarias, por ejemplo las sustancias vendidas con la marca registrada "Arquad" y "Duoquad".

15. La alquilpiridina utilizada en las composiciones de la invención, puede ser, por ejemplo, una piridina sustituida con 1, 2 ó 3 radicales alquilo. El radical alquilo es con preferencia un alquilo inferior con 1 a 4 átomos de carbono. Las alquilpiridinas preferidas para emplearse en las composiciones

20. de la invención son piridinas metil-sustituidas, por ejemplo 2-, 3- y 4-picolina, las dimetilpiridinas (lutidinas) y las trimetilpiridinas (colidinas). Convenientemente, puede emplearse una mezcla de alquilpiridina, en las composiciones de la invención, por ejemplo la mezcla comercialmente disponible

25. de derivados de piridina obtenida como un subproducto de la purificación de piridina derivada de alquitrán de carbón. Esta mezcla es denominada (base de piridina). Una base de piridina preferida es la representada por el número de código 95/180 que corresponde a la especificación depositada en la norma bri-

30. tánica No. 3099 de 1969, publicada en 1970 por el Instituto de



Normas Británico. Esta mezcla tiene un punto de ebullición de 140 a 180°C.

5. Las composiciones de la invención son concentrados que pueden ser convenientemente transportados y almacenados y que pueden diluirse con agua, según sea necesario, para formar una solución de concentración adecuada para la aplicación en el momento requerido. Como anteriormente se ha indicado, los concentrados pueden contener, por ejemplo, de 50 a 300 g por litro de catión cuaternario de bupiridilio herbicida. La elección de un aromatizante para una composición de este tipo, no representa de ningún modo una materia fácil. Muchas sustancias
10. no son miscibles o solubles en las soluciones de sales de bupiridilio de esta concentración, con el resultado de que el exceso de aromatizante flota sobre la superficie del concentrado. Este se traduce en una distribución desigual del aromatizante cuando el concentrado se envasa en pequeños recipientes. Las sustancias insolubles son por lo tanto inadecuadas como
15. aromatizante. En adición, el aromatizante no debe reaccionar químicamente con el ingrediente activo ya que de otro modo dañaría las propiedades herbicidas de este último. Puesto que pueden transcurrir muchos meses entre la formulación del concentrado herbicida y su empleo, es esencial que el aromatizante no se deteriore durante el almacenamiento.
- 20.

25. Ejemplos de sustancias consideradas como que producen un olor demasiado débil para que puedan ser consideradas satisfactorias cuando se mezclan con soluciones de sales de bupiridilio herbicidas, incluyen ácido acético glacial, ácido fórmico, cloronaftaleno, 2,4-diclorofenol, fluido de Jeye, metilnonilcetona, ácido valérico, "Renardine", ("Renardine" es una
30. marca registrada para un repelente de zorros), desinfectante



5. "Pine" ("Pine" es una marca registrada), fuel-oil bruto, aceite diesel, aceite de pescado bruto y creosota. Algunas de estas sustancias (por ejemplo aceite de pescado bruto, aceite diesel, creosota) resultaron en cualquier caso inadecuadas debido a que eran inmiscibles con el concentrado herbicida.

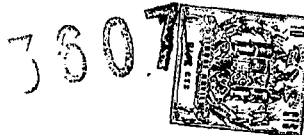
10. Las composiciones de acuerdo con la invención contienen preferiblemente de 5 a 20 g de la alquilpiridina, o mezcla de alquilpiridinas, como aromatizante, por litro de composición. Con preferencia, la cantidad utilizada de alquilpiridina o piridinas, es de 10 a 20 g por litro de composición.

15. La invención proporciona también composiciones que, además de un aromatizante, comprenden una cantidad formadora de gel de un agente gelificante, el cual se incluye en la composición al objeto de hacerla tixotrópica. Las composiciones tixotrópicas son menos propensas a ser ingeridas accidentalmente, puesto que tras el reposo forman un gel el cual no se verterá a menos que se sacuda fuertemente para romper el gel.

20. De este modo, si una composición herbicida tixotrópica que comprende una solución acuosa de una sal de un catión de bipyridilio herbicida que contiene una cantidad formadora de gel de un agente gelificante, junto con un aromatizante que comprende una alquilpiridina, se coloca en una botella de bebida de

25. cuello estrecho, por ejemplo una botella de cerveza, la persona que coja la botella será advertida por el olor del aromatizante para que se dé cuenta de que el contenido no es una bebida. Otra señal o advertencia se proporcionará cuando la persona se de cuenta de que el contenido no se vierte a menos que

30. agite fuertemente la botella. El riesgo de beber accidentalmente la composición de la invención es por consiguiente mucho más reducido en comparación con el riesgo que se obtiene cuan-



do una solución acuosa concentrada de un catión de bupiridilio herbicida, inodora y altamente fluida, es colocada negligentemente en una botella sin etiquetar.

5. Ejemplos de agentes gelificantes son los polímeros solubles en agua formadores de geles, sílice finamente dividida y alúmina finamente dividida. Las composiciones pueden comprender también un agente de superficie activa además del agente gelificante y aromatizante.

10. Un agente gelificante preferido consiste en una combinación de sal borato con xanthan gum. Xanthan gum es un polisacárido soluble en agua que, cuando se disuelve en agua que contiene una sal borato (por ejemplo, metaborato sódico), forma un gel. Xanthan gum se obtiene por fermentación bacteriana tal y como se describe por ejemplo en la columna 2, líneas 13 a 65, de la Patente USA No. 3.326.733, cuya descripción se incorpora aquí a modo de referencia. Una forma preferida de xanthan gum es la vendida bajo la marca registrada "Kelzan". La concentración del gel puede variar en función de la cantidad de xanthan gum y de sal borato utilizadas en la solución.

20. La cantidad de agente gelificante utilizada en las composiciones según la invención, es con preferencia de 3 a 350 g por litro. En términos generales, la cantidad de agente gelificante es de 3 a 5 g por litro cuando se utiliza un polímero soluble en agua, mientras que se emplean cantidades superiores, por ejemplo de 150 a 300 g, cuando el agente gelificante es un sólido finamente dividido. Cuando se utiliza xanthan gum, la cantidad preferida es de 3 a 15 g por litro, en combinación con 50 a 1000 ppm en peso de la composición de metaborato sódico o una cantidad equivalente de otra sal borato.

30. Cuando se utilizan en combinación xanthan gum y una



5. sal borato, como agente gelificante, la concentración del gel varía algo con el pH de la solución, siendo menos rígido el gel a medida que disminuye el pH. En general, es preferible que el pH de la solución no sea inferior a 6. Igualmente, deben evitarse preferiblemente los valores elevados de pH puesto que éstos tienen un efecto adverso sobre la estabilidad al almacenamiento de las sales de biperidilio. Una gama preferida de pH para las composiciones que contienen xanthan gum y borato, como agente gelificante, es de 6 a 9. Una gama particularmente preferida es la de 6,5 a 7,5 inclusive.

10. La inclusión del aromatizante en las composiciones según la invención, no tiene ningún efecto adverso sobre la actividad herbicida de las composiciones.

La invención se ilustra por los siguientes ejemplos.

15. EJEMPLO 1

Este ejemplo ilustra una composición según la invención, que comprende un agente gelificante además de la base de piridina añadida como aromatizante. La composición comprende de los siguientes ingredientes:

20.	<u>Ingredientes</u>	<u>Cantidad en gramos</u>
	Concentrado de Paraquat	x
	"Kelzan"	0,4 (añadido como una solución al 1% en agua)
	Metaborato sódico	0,014
25.	Lissapol NX	1,1
	DS 4392	4,1
	Base piridina 95/180	1,0
	Silcolapse 5000	0,01
	Agua	hasta 100 ml.

30. En la tabla anterior, x representa la cantidad de con-



centrado de paraquat necesaria para dar 200 g de ión paraquat por litro. El concentrado de paraquat es una solución acuosa de dicloruro de paraquat que contiene de 25 a 30 % en peso de catión 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilio.

5. "Kelzan" es una marca registrada para xanthan gum, el cual es una goma de polisacárido complejo.

"Silcolapse" es una marca registrada para un agente antiespumante que comprende un derivado de silicona.

10. "Lissapol" NX es una marca registrada para un agente de superficie activa que comprende un condensado de 7 a 8 moles de óxido de etileno con 1 mol de p-nonilfenol.

DS 4392. Este es un número de código para un agente de superficie activa que comprende una mezcla de aminas derivadas de ácidos grasos de soja y comercialmente disponible con el nombre de "soya amine", condensada con aproximadamente 15 moles de óxido de etileno.

15. La composición descrita anteriormente, se prepara por simple agitación de los ingredientes entre sí siendo lo suficientemente fluida la composición resultante para ser vertida en recipientes. Tras un reposo de 15 a 20 minutos, la composición forma un gel y no es ya vertible a menos que se sacuda fuertemente.

20. EJEMPLO 2

Este ejemplo ilustra una composición de acuerdo con la invención, que comprende una solución acuosa concentrada. La composición comprende los siguientes ingredientes:

<u>Ingrediente</u>	<u>Cantidad en gramos</u>
Solución de dicloruro de paraquat conteniendo 25-30 % de catión paraquat	x
Benzoato sódico	2,0

30.

413607  
- 12 -



<u>Ingrediente</u>	<u>Cantidad en gramos</u>
Metaborato sódico	1,3
DS 4392	4,1
Lissapol NX	1,1
5. Base piridina 95/180	1,0
Silcolapse 5000	0,01
Agua	hasta 100 ml.

en donde x proporciona 200 gramos de ión paraquat por litro.

N O T A

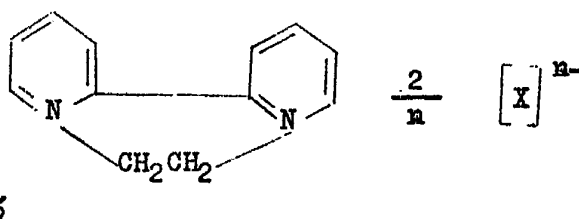
10. Describa suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que
15. el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Inglaterra con el número 17066/72 de fecha 13 de abril de 1.972; 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
20. Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPOSICIONES HERBICIDAS CONCENTRADAS BASADAS EN SALES CUATERNARIAS DE BIPIRIDILIO; caracterizándose por lo siguiente:
25. 1.- Procedimiento para preparar composiciones herbicidas concentradas basadas en sales cuaternarias de biperidilio, caracterizado porque comprende mezclar, en solución acuosa, una sal de un catión cuaternario de biperidilio herbicida con un aromatizante a base de una alquilpiridina.
30. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como sal del catión de biperidilio herbicida,

mCe

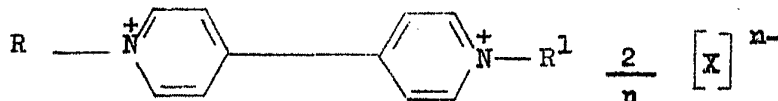


se mezcla un compuesto de fórmula:

5.



10.



15.

en donde R y R<sup>1</sup>, que pueden ser iguales o diferentes, representan radicales alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, que pueden estar sustituidos con hidroxilo, halógeno, carboxilo, alcoxi inferior, alquilcarbonilo inferior, alcoxicarbonilo inferior, carbamoilo o carbamoilo N-alquilo inferior-sustituido; [X]<sup>n-</sup> representa un anión y n es un entero de 1 a 4 inclusive.

20.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque como sal del catión cuaternario de biperidilio herbicida, se mezcla un compuesto de fórmula:



25.

en la que X es un anión.

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catión biperidilio herbicida se mezcla en una cantidad de 50 a 300 g por litro de composición.

30.

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindi-

MCE

- 14413607



caciones anteriores, caracterizado porque se mezcla además un agente de superficie activa.

5. 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque como alquilpiridina, utilizada como aromatizante, se mezcla una metilpiridina.

10. 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque como aromatizante se mezcla una mezcla de bases de alquilpiridinas que tienen una gama de puntos de ebullición de 140 a 180°C.

8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el aromatizante se mezcla en una cantidad de 5 a 20 g por litro de composición.

15. 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se mezcla además una cantidad formadora de geles de un agente gelificante.

20. 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el agente gelificante se mezcla en una cantidad de 3 a 350 g por litro de composición.

11.- Procedimiento según la reivindicación 9 ó 10, caracterizado porque como agente gelificante se mezcla una combinación de xanthan gum con una sal borato.

25. 12.- Procedimiento para preparar composiciones herbicidas concentradas basadas en sales cuaternarias de bupiridilio, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

ME

413607



Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola cara.

30 JUL. 1975

Madrid,

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

De la Dirección de Ingeniería

*Jesús Suárez*

*m/e*