

3 433512

PATENTE DE INVENCION  
=====

Ref: ICI CASE PP. 26697 - SPAIN.

Int. Cl.: A01N 13/00

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

Procedimiento para preparar composiciones herbicidas.

=====

*Solicitante:* IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad británica, residente en Imperial Chemical House, Millbank, London, S.W.1., Inglaterra.

=====

Este invento se refiere a un procedimiento para preparar composiciones herbicidas. Cuando se aplican pesticidas y herbicidas agrícolas, se acostumbra rociar el ingrediente activo conjuntamente con un diluyente o vehículo. Según el volumen de

diluyente que se emplee, la aplicación se denomina de "bajo volúmen" o de "alto volúmen". Por lo común, una tasa de aplicación de 20 galones por acre (224,6 litros por hectárea) puede considerarse como de bajo volúmen, mientras que 100 galones por acre (1123 litros por hectárea) se considera como una aplicación de alto volúmen. En años recientes ha existido la tendencia, especialmente en el rociado efectuado desde el aire, a reducir el volúmen de la aplicación a valores muy pequeños por ejemplo 5 galones por acre (56,2 litros por hectárea) y aún inferiores. Las tasas de aplicación del orden de 1 galón por acre (11,23 litros por hectárea) o menores, se designan a menudo como aplicaciones de volúmen ultra bajo (ULV). Por lo común, el agua no resulta adecuada como diluyente para el rociado ULV, ya que las gotitas del rocío son de muy pequeño tamaño en el rociado ULV, y el agua que hace las veces de diluyente se pierde rápidamente por el efecto de la evaporación. Por lo tanto, se usa generalmente como diluyente un líquido orgánico que exhiba una reducida velocidad de evaporación, tal como el "diesel oil". Las tentativas de aplicar herbicidas de bupiridilio mediante la técnica ULV tropezaron con dificultades porque estos materiales no son solubles en aceites, sino que son muy solubles en el agua. Como antes se indicó, el agua se evapora demasiado rápidamente para ser un diluyente apropiado en el rociado ULV. En carácter de intento de empleo de un diluyente acuoso, se ha ensayado la reducción de su velocidad de evaporación mediante el agregado de glicol (1,2 dihidroxietano) a soluciones acuosas de herbicidas de bupiridilio. Por razones desconocidas, el efecto herbicida logrado con el rociado de tales soluciones no fué satisfactorio.

Se ha puesto a punto recientemente una formulación que permite la aplicación ULV de sales cuaternarias de bupiridilio herbicidas.

5 En efecto, el presente invento provee una composición herbicida adecuada para su aplicación en volumen ultra bajo, que comprende una emulsión en la que las gotitas de una solución acuosa de una sal cuaternaria de bupiridilio herbicida están dispersadas en un aceite en presencia de un emulsionante, siendo la proporción del catión cuaternario de bupiridilio, en la composición, del 1 % en peso como mínimo. De preferencia, la proporción del catión cuaternario de bupiridilio en la composición oscila entre 3 % y 20 % en peso. La proporción máxima es aproximadamente 35 % en peso.

15 De modo sorprendente, las composiciones del invento resultan sustancialmente menos corrosivas de los metales, por ejemplo aluminio, que las composiciones puramente acuosas con la correspondiente concentración de iones de bupiridilio. Ello constituye una ventaja porque las soluciones acuosas de sales de bupiridilio (p.ej. cloruro de paraquat) corroen las aleaciones de aluminio usadas en la construcción de aeronaves.

20 La elección del aceite que será empleado en las composiciones del invento se efectúa teniendo en cuenta las mismas consideraciones que determinan la elección de los diluyentes usados en aplicaciones de rocío de volumen ultra bajo; por ejemplo, el aceite debe tener una reducida velocidad de evaporación y no debe ser demasiado viscoso. De preferencia, el aceite debe tener un punto de inflamación mínimo de 100°F (38°C) en el aparato de vaso cerrado Pensky-Martin.

30 Los aceites preferidos son hidrocarburos líquidos, y resul-

tan apropiados tanto los alifáticos cuanto los aromáticos.  
 Los aceites preferidos incluyen los siguientes:

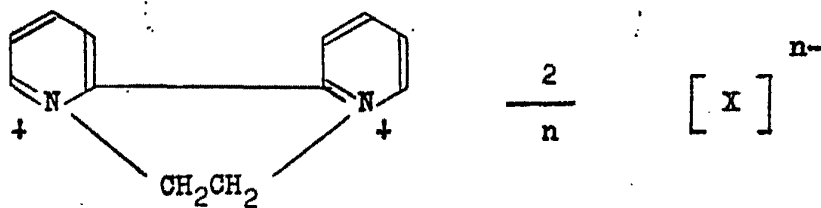
- Diesel oil
- HAN 83 (HAN significa nafta aromática pesada)

5 Una mezcla de volúmenes iguales de

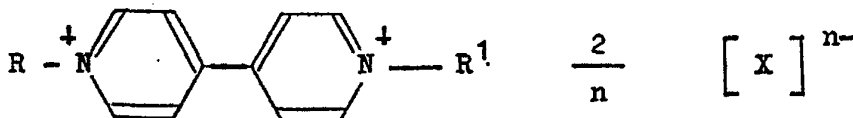
- (a) Un solvente derivado de petróleo que comprenda una mezcla de alquilbencenos con un contenido medio de carbono de 10, ésto es, tetrametil- y otros alquilbencenos, y
- (b) un aceite mineral alifático.

10 La cantidad de aceite usada en las composiciones está comprendida, de preferencia, entre 10 % y 80 % en peso. Una cantidad especialmente preferida es entre 25 % y 55 %.

15 Las sales cuaternarias de biperidilio herbicidas preferidas para su empleo en las composiciones del invento incluyen a las que tienen la fórmula:



6



25

30 en las que R y R<sup>1</sup>, que pueden ser iguales o diferentes, representan radicales alquilo de 1 a 4 átomos de carbono que pueden ser sustituidos por hidroxilo, halógeno, carboxilo, alcoxi, alquilcarbonilo, alcoxicarbonilo, carbamoil o carbamoil N-sustituido; (X)<sup>n-</sup> representa un anión y n es un número

ro entero entre 1 y 4 inclusive.

Las sales cuaternarias de bupiridilio herbicidas, preferidas particularmente, son las indicadas a continuaci6n:

1,1'-etileno-2,2'-bupiridilio dibromuro (diquat dibromuro),

5 1,1'-dimetil-4,4'-bupiridilio dicloruro (paraquat dicloruro),

1,1'-bis-3,5-dimetilmorfolinocarbonilmetil-4,4'-bupiridilio dicloruro (morfamquat dicloruro),

1-(2-hidroxietil)-1'-metil-4,4'-bupiridilio dicloruro,

1,1'-di-carbamoilmetil-4,4'-bupiridilio dicloruro,

10 1,1'-bis-N,N-dimetilcarbamoilmetil-4,4'-bupiridilio dicloruro,

1,1'-bis-N,N-diethylcarbamoilmetil-4,4'-bupiridilio dicloruro,

1,1'-di-(piperidinocarbonilmetil)-4,4'-bupiridilio dicloruro,

1,1'-diacetoni1-4,4'-bupiridilio dicloruro,

15 1,1'-dietoxicarbonilmetil-4,4'-bupiridilio dibromuro,

1,1'-dialil-4,4'-bupiridilio dibromuro.

Los nombres entre par6ntesis agregados en algunos compuestos de la lista anterior, son nombres corrientemente aceptados correspondientes a la porci6n cati6nica de estos compuestos. Por ello, "paraquat" es la designaci6n corriente del cati6n 1,1'-dimetil-4,4'-bupiridilio. El paraquat es un compuesto de bupiridilio particularmente preferido para ser usado en las composiciones del invento. Los aniones preferidos son los aniones haluro, por ejemplo cloruro, bromuro e ioduro. Un anion (X)<sup>n-</sup> particularmente preferido es el anion cloruro, por razones de conveniencia y de economia, pero puede emplearse, si se desea, cualquier anion que pueda formar una sal convenientemente hidrosoluble.

25 El emulsificante que se elija para usar en las composiciones del invento debe ser, de preferencia, un emulsifi-

30

cante no iónico o catiónico o una mezcla de emulsificantes no iónicos con catiónicos. Los emulsificantes aniónicos pueden dar origen a sales insolubles por reacción sobre sales cuaternarias de bupiridilio herbicidas.

5 Los emulsionantes no iónicos preferidos para su empleo en las composiciones del invento son los que tienen un equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB) comprendido entre 2 y 9. El método para el cálculo del equilibrio hidrófilo-lipófilo de un emulsionante se describe en un trabajo de W. C. Griffin, 10 publicado en el Boletín de la Sociedad de Químicos Cosméticos, 1949, tomo 1, página 311.

Los emulsionantes particularmente preferidos son los que tienen un valor de HLB comprendido entre 2,5 a 4,5. Los ejemplos de emulsionantes que pueden emplearse en las composiciones del invento incluyen a los siguientes:

"Span" 80	"Atpet" 80
"Arlacel" 20	"Atpet" 100
"Arlacel" 40	"Atpet" 200
"Arlacel" 80	"Atmos" 300
20 "Arlacel" 83	"G 990"
"Arlacel" C	"G 2475"
	"G 2478"

Las anteriores denominaciones son en su totalidad marcas registradas de emulsionantes fabricados por la compañía antes conocida por "Atlas Chemical Industries Inc." y que 25 ahora forma parte de "ICI United States Inc.". Sus composiciones químicas son las siguientes:

<u>Marca registrada</u>	<u>Composición química</u>
"Span" 80	Monolaureato de sorbitán
30 "Arlacel" 20	Monolaureato de sorbitán

	<u>Marca registrada</u>	<u>Composición química</u>
	"Arlacel" 40	Monopalmitato de sorbitán
	"Arlacel" 80	Monocoleato de sorbitán
	"Arlacel" 83	Sesquiocoleato de sorbitán
5	"Arlacel" C	Sesquiocoleato de sorbitán
	"Atpet" 100	Esteres grasos parciales de sorbitán
	"Atpet" 200	Esteres grasos parciales de sorbitán
	"Atmos" 300	Mono y diglicéridos de ácidos grasos formadores de grasas
10	"G 990" y "G 2475"	Mono y diglicéridos obtenidos por glicerolisis de grasas comestibles
	"G 2478"	Mono y diglicéridos obtenidos por glicerolisis de grasas y aceites comestibles.
15		La proporción de emulsionante empleada en las composiciones puede variar en cierta medida según las proporciones de agua y de aceite en cualquier composición determinada, y según el emulsionante específicamente elegido para el caso, pero la proporción de emulsionante requerida puede ser determinada mediante ensayos de rutina sencillos. Como guía de aplicación general, sin embargo, la proporción de emulsionante debe estar de preferencia comprendida entre 0,5 % y 15 % en peso respecto de la composición, y con mayor preferencia entre 2 % y 5 %.
20		
25		Las composiciones del invento pueden prepararse mezclando una cantidad apropiada de emulsionante con un aceite, y agregando luego, con agitación, una solución acuosa concentrada de una sal cuaternaria de bupiridilio herbicida. Para lograr la emulsificación completa de la mezcla, es preferible
30		emplear un mezclador de gran capacidad de efecto cortante, co

no el mezclador "Vortex" fabricado por Peter Silver and Sons Ltd. de Hampton, Middlesex, Inglaterra.

5 Con el propósito de mejorar la estabilidad de las composiciones del invento almacenadas, debe agregarse un estabilizante. Los estabilizantes pueden consistir en sólidos finamente divididos, por ejemplo, arcilla "attapulgate", sílice, alúmina y negro de humo.

10 Las composiciones pueden ser rociadas (por ejemplo desde una aeronave) sin ser diluidas o, si se desea, pueden diluirse con un aceite adecuado antes de su aplicación. Generalmente se diluye un volumen de la composición con un volumen de aceite, pero si se desea pueden emplearse mayores proporciones de aceite. Los ejemplos de aceites adecuados para la dilución incluyen el diesel oil, el queroseno y la "trementina" de petróleo. Las composiciones pueden aplicarse con el  
15 equipo convencional de rociado ULV.

20 El invento suministra asimismo formulaciones de doble propósito, que siendo adecuadas para la aplicación ULV sin previa dilución, o después de diluirlas con aceite, pueden también ser diluidas con agua para ser aplicadas en forma de rocío acuoso. Tales formulaciones hidrosolubles pueden contener un emulsionante adicional, además de un miembro del grupo de emulsionantes antes descritos en esta especificación. El emulsionante adicional puede comprender, por ejemplo, un  
25 condensado de proporción molar entre 1 y 15 de óxido de etileno con un alcohol alifático saturado o no saturado, ácido carboxílico o amina con 12 a 18 átomos de carbono. Cuando se requiera una composición que se diluya fácilmente en agua, la proporción total de emulsionante debe ser preferentemente  
30 algo mayor que cuando se requiere una composición que solo sea

fácilmente diluible en aceite. De preferencia, la proporción de emulsificante en las composiciones hidrosolubles oscila entre 7 y 12 por ciento en peso. Una ventaja de las composiciones consiste en que son líquidos espesos y viscosos, que no fluyen con facilidad. A veces sucede, en el caso de los pesticidas líquidos, que se transvasen pequeñas cantidades en envases tales como botellas de bebidas para uso doméstico. Esto constituye una práctica peligrosa, porque un niño o un adulto descuidado pueden ingerir parte del contenido con consecuencias posiblemente graves. Si las composiciones del presente invento fueran incorrectamente manipuladas de ese modo, sin embargo, el riesgo de accidentes de esta clase se reduce en gran medida, en razón de la naturaleza altamente viscosa de dichas composiciones.

Las composiciones de acuerdo con el invento, que contienen paraquat, dan buenos resultados cuando se las aplica mediante aeronaves para secar las plantaciones de porotos de soja y la caña de azúcar antes de la cosecha, y para defoliar el algodón.

El invento se ilustra por medio de los Ejemplos siguientes.

Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra sobre la reducida corrosividad de una composición según el invento, comparándola con la de una formulación comercial estándar del mismo ingrediente activo con igual concentración. Se preparó una emulsión según el invento, con la siguiente composición porcentual:

<u>Ingrediente</u>	<u>Porcentaje en peso</u>
x Cation de paraquat	20
"Span" 80	7,5

<u>Ingrediente</u>	<u>Porcentaje en peso</u>
Diesel oil	30
Agua	hasta 100

\* como dicloruro.

5 Las muestras de emulsión se almacenaron en contacto con un número de materiales usados en la fabricación de envases para sustancias pesticidas, a temperaturas de 50°C, 37°C y a temperatura ambiente, durante dos semanas. Transcurrido este lapso, se hicieron las siguientes observaciones:

<u>Material</u>	<u>Observaciones</u>
Acero dulce	Ataque ligero a 50°C y 37°C. No hay ataque a temperatura ambiente.
Acero dulce laqueado	No hay ataque.
Hojalata	Ataque ligero a 50°C y 37°C. No hay ataque a temperatura ambiente.
15 Hojalata laqueada	No hay ataque.
Polieteno	No hay ataque.
Acero cincado	Ataque ligero a 50°C. No hay ataque a temperatura ambiente.

20 En un ensayo llevado a cabo sobre una aleación de aluminio empleada en la construcción de aeronaves (aleación "British Standard" N° 2L72), se roció una placa de aleación de 5 por 5 pulgadas con una mezcla que tenía 50 % en volumen de la composición indicada más arriba, y 50 % de diesel oil, y se dejó toda la noche. Al día siguiente la placa se lavó y se-  
25 c6, y se halló que no había sufrido pérdida mensurable de peso (se hubiera detectado una pérdida de 0,01 g) ni mostraba manchas o cambio de color. Se roció otra placa en las mismas condiciones con una formulación comercial de dicloruro de paraquat expendida con el nombre de "Gramoxone" W ("Gramoxone"  
30 es una marca registrada) y que comprendía una solución acuosa

al 20 % en peso de catión de paraquat. Cuando se examinó esa placa al día siguiente se comprobó que había experimentado una pérdida de peso de 0,19 g por cada 20 g de aleación.

Ejemplo 2

5 Este ejemplo ilustra una composición de acuerdo con el invento. Se mezclaron los ingredientes siguientes en las proporciones establecidas, siguiendo el procedimiento antes descrito.

	<u>Ingrediente</u>	<u>Porcentaje en peso</u>
10	* Cation de paraquat	20
	"Span" 80	2
	HAN 83	35
	Agua	Hasta 100

\* como dicloruro.

15 Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra una composición de acuerdo con el invento, que comprende negro de humo como estabilizante.

	<u>Ingrediente</u>	<u>Porcentaje en peso</u>
	* Cation de paraquat	10
20	"Arlacel" 186 (éster de Sorbitán)	1
	Negro de humo Raven 35 Denser (Columbian Carbon Co.)	0,5
	Aceite mineral grado B	20
	"Aromasol" T	20
25	Agua	hasta 100

\* como dicloruro.

Aromasol T es la marca registrada de un solvente que comprende una mezcla de alquilbencenos C<sub>10</sub>, por ejemplo, isómeros de tetrametilbenceno, con una pequeña proporción de cicloalifáticos, por ejemplo, decahidronaftaleno.

30

Ejemplo 4

Este ejemplo ilustra otra composición de acuerdo con el invento. Se ensayaron dos composiciones

	<u>Ingrediente</u>	<u>Porcentaje en peso</u>
5	⌘ Cation de diquat	10
	"Span" 80	5
	Aceite mineral grado B	15
	"Aromasol" T	15
	Agua	hasta 100
10	⌘ como dibromuro.	

Ejemplo 5

Este ejemplo ilustra la actividad herbicida de composiciones del invento. Se ensayaron dos composiciones. Una de ellas (A) fué descrita en el ejemplo 3, y la otra (B) tenía la siguiente composición:

	<u>Ingrediente</u>	<u>Porcentaje en peso</u>
	Dicloruro de paraquat	10 (basado en catión)
	"Arlacel" 186	2
	Negro de humo Raven 35 Denser (Columbian Carbon Co.)	0,25
20	Aceite mineral grado B	20
	"Aromasol" T	20
	Agua	hasta 100

Las composiciones se rociaron a razón de 1 1/2 onzas de catión de paraquat por acre (0,105 kilogramos por hectárea) sobre plantaciones de "ryegrass". Por razones comparativas se roció un grupo adicional de plantas de ryegrass con una solución acuosa (C) de dimetilsulfato de paraquat, a razón de 1 1/2 onzas de catión de paraquat por acre (0,105 kg/ha.). Después de 1 semana se determinó la mortandad porcen-

tual de ryegrass. Los resultados se indican a continuación:

<u>Tratamiento</u>	<u>Mortandad % de ryegrass</u>
A	26
B	24
C	20

Ejemplo 6

Este ejemplo ilustra otra composición de acuerdo al invento.

<u>Ingrediente</u>	<u>Porcentaje en peso</u>
* Cation de paraquat	20
"Span" 80	4,9
Gal oil	24,8
Agua	hasta 100

\* como dicloruro.

- N O T A -

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Inglaterra, con fecha 4 de enero de 1.974, bajo el número 385/74, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPOSICIONES HERBICIDAS; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento para preparar composiciones herbicidas, adecuadas para su aplicación a volumen ultra bajo,

caracterizado porque comprende dispersar en un aceite en presencia de un emulsionante, una solución acuosa de una sal cuaternaria de bupiridilio herbicida, en una cantidad de por lo menos 1 % en peso de catión cuaternario de bupiridilio, con respecto a la composición.

5

2<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la proporción de catión bupiridilio herbicida es de 3 a 20 % en peso.

10

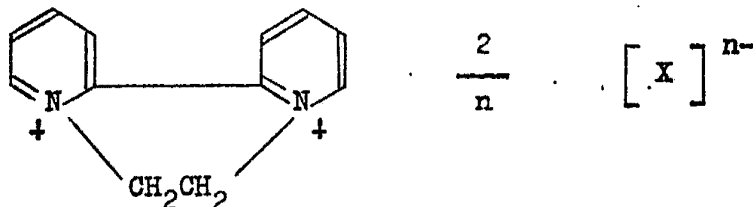
3<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el aceite tiene un punto de inflamabilidad de por lo menos 38°C.

4<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el aceite es un aceite hidrocarbonado.

15

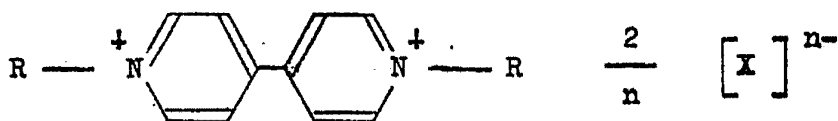
5<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la sal cuaternaria de bupiridilio herbicida tiene la fórmula:

20



6

25



30

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 por hidroxilo, halógeno, carboxilo, alcoxi, alquilcarbonilo, alcóxicarbonilo, carbamoilo o carbamoilo N-

-sustituido,  $[ X ]^{n-}$  representa un anión y n es un entero de 1 a 4 inclusive.

5 6ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la sal cuaternaria de bupiridilio herbicida es una sal de paraquat o diquat.

7ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el anión de la sal cuaternaria de bupiridilio herbicida es un ión cloruro o bromuro.

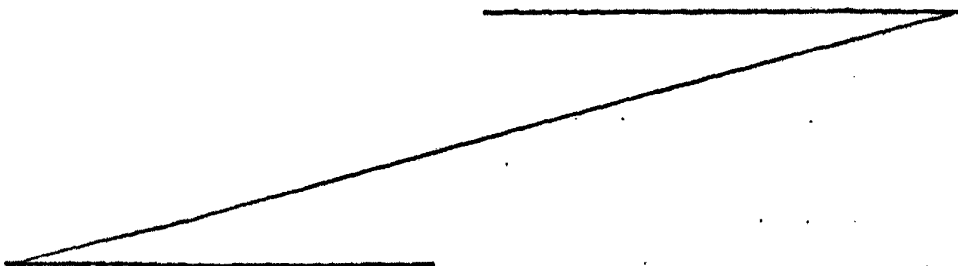
10 8ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la proporción de aceite es de 10 a 80 % en peso.

15 9ª.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque la proporción de aceite es de 25 a 55 % en peso.

10ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la proporción de emulsionante es de 0,5 a 15 % en peso.

20 11ª.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque la proporción de emulsionante es de 2 a 5 % en peso.

12ª.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque la proporción de emulsionante es de 7 a 12 % en peso.



13ª.- Procedimiento para preparar composiciones herbicidas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

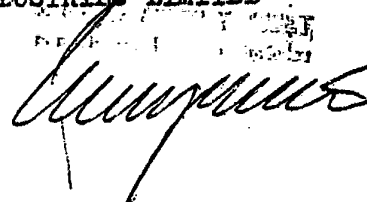
Esta Memoria consta de 16 hojas, escritas a máquina, por una sola cara

5

Madrid

29 ABR. 1975

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

A handwritten signature in dark ink, appearing to be 'M. J. ...', is written over the typed name of the company.