



ESPAÑA

19	ES	11	NUMERO	10	A1
		21			
		22	FECHA DE PRESENTACION		

451070

CAS 5-10069/=

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
11247/75	29-8-75	Suiza

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07D/A01N	

54 TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS COMPUESTOS TRIAZOLIDINICOS"

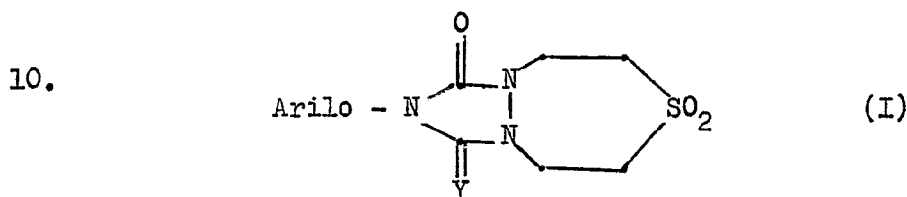
71 SOLICITANTE (S)
CIBA-GEIGY A.G.
DOMICILIO DEL SOLICITANTE
BASILEA (Suiza)
72 INVENTOR (ES)
Brigitta VON BREDOW y Dr. Georg PISSIOTAS.
73 TITULAR (ES)
CIBA-GEIGY A.G.
74 REPRESENTANTE
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

DESCRIPCIÓN

=====

5. Este invento se refiere a nuevos compuestos de 1,2,4-triazolidina, a un procedimiento para prepararlos, a su empleo como materias activas para combatir a los parásitos y asimismo a agentes para combatir los parásitos vegetales y animales en la agricultura que contienen estos nuevos compuestos de 1,2,4-triazolidina.

Los nuevos compuestos de 1,2,4-triazolidina corresponden a la fórmula I



en la que

15. arilo significa un radical arílico distinto de benceno e Y significa un átomo de oxígeno o de azufre.

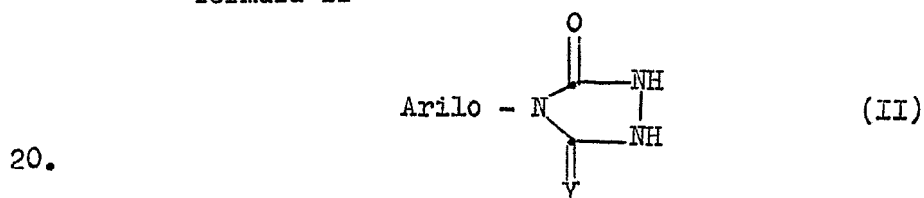
Por radical arílico se entiende en esta fórmula un anillo fenílico sustituido o un anillo naftílico sustituido o insustituido.

20. Estos anillos pueden estar sustituidos una o varias veces por un átomo de halógeno, un grupo de alquilo inferior, alcoxilo inferior, alquiltio inferior, alqueni-
25. loxilo inferior o alquiniloxilo inferior, un grupo de ariloxilo o aralcoxilo, el grupo trifluorometílico, un grupo de di-alquilo inferior-sulfamóilo, el grupo sulfa-

molíco, el grupo nitro, amino, ciano o tiociano, un grupo de mono- o di-alquilamino inferior, un grupo de dialquilo inferior-carbamóilo o un grupo de alquilo inferior-sulfonilo.

5. La designación "inferior" después de los radicales de alquilo, alquenilo o alquinilo pretende indicar que estos radicales contienen por lo general hasta 4 átomos de carbono. El grupo ariloxílico puede contener de acuerdo con la definición anterior tanto un anillo fenílico como un radical arílico. Por radical aralcoxílico debe entenderse preferentemente un radical de bencilo o feniletilo, que puede estar insustituído o sustituido de la manera que se ha indicado antes.

10. Los compuestos de la fórmula I se preparan por métodos ya de sí conocidos, condensando, por ejemplo, una 1,2,4-triazolidin-3,5-diona o -3-tia-5-ona de la fórmula II



en la que

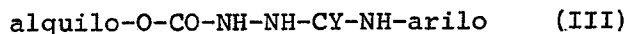
arilo e Y tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes, con divinilsulfona $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{SO}_2$.

25. Esta condensación o adición se efectúa de la mejor manera en un disolvente orgánico aprótico y polar,

5. en presencia de un poco de base como catalizador. Véase al respecto G. Zinner Arch. Pharm. 299 (1966), páginas 312-314, donde se describe, por ejemplo, la síntesis de 4,4-dióxido de 9-fenil-8,10-dioxo-4,1,7,9-tiadiabicciclo-[5.3.0]-decano.
10. Disolventes orgánicos apróticos y polares que entran en consideración para esta condensación son, por ejemplo, las formamidas, los sulfóxidos de aralquilo, las cetonas cíclicas, los alcoholes inferiores o los nitrilos.
15. Esta reacción de condensación o adición se cataliza por agregación de un poco de base, como KOH alcohólico o NaOH. La temperatura puede variar entonces entre 0° C y 150° C.
20. Las materias de partida de la fórmula II son en parte conocidas, pero en la mayor parte nuevas. La síntesis de la 1;2,4-fenil-1,2,4-triazolidin-3,5-diona, llamada también 4-fenilurazol o N-fenilimida del ácido azodicarboxílico, había sido ya descrita por J. Thiele y colaboradores en Ann. 283 (1894), página 1. Otros lugares de la literatura que tratan de ella son J. Stolle Ber. 45 (1912), página 273, G. Zinner y colaboradores, Arch. Pharm. 294 (1961), páginas 370-372, y R.C. Cockson y colaboradores, Tetrahedron Letters 14 (1962), páginas 615-618. Para ella se cierra por ejemplo el anillo de la 1-etoxicarbonil-4-fenil-semicarbacida, $C_2H_5-O-CO-NH-NH-CO-NH-C_6H_5$, en medio alcalino caliente y luego se aísla la 4-fenil-1,2,4-triazolidin-3,5-diona de medio ácido, del cual se precipita en forma cristalina.
- 25.

La 1-etoxicarbonil-4-fenil-semicarbacida o

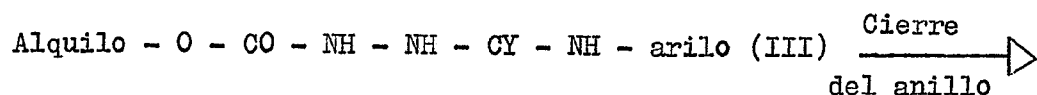
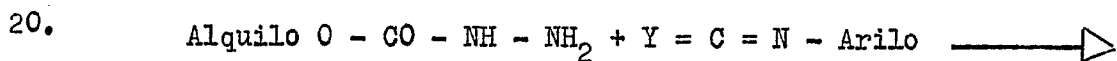
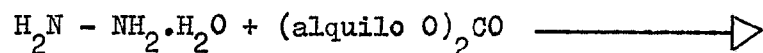
semicarbácidas o tiosemicarbácidas de la fórmula III

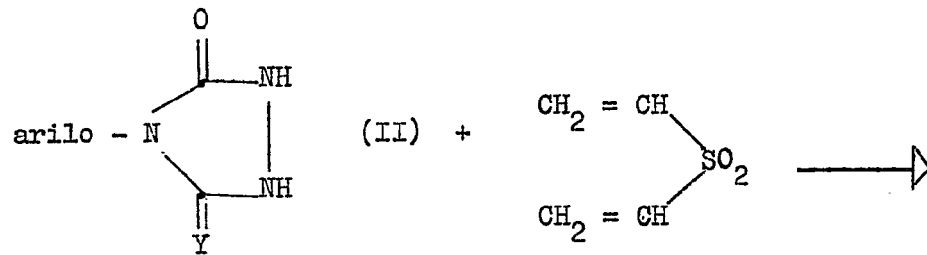


donde

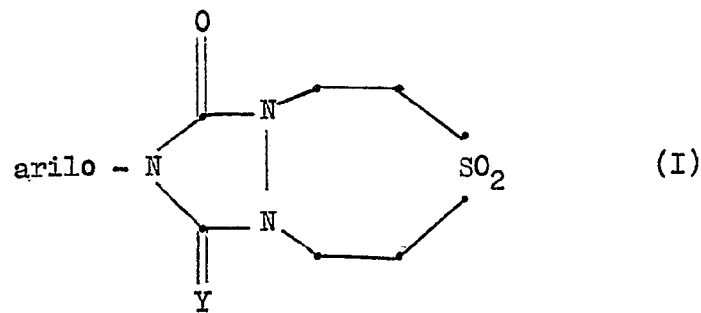
- alquilo representa un radical alquílico inferior
5. como el que se ha definido antes y
arilo representa un radical arílico como el que se ha definido antes,
semejantes, necesarias para la preparación de la 1,2,4-
-triazol-3-oxo- o -tia-5-ona de la fórmula II, pueden
10. obtenerse por reacción de hidrato de hidracina con la cantidad equimolar de carbonato de dietilo o de otro carbonato de dialquilo y reacción del carbazato de
alquilo así resultante con la cantidad equimolar de un
isocianato de arilo o isotiocianato de arilo en que
15. arilo tiene el mismo significado que se le ha asignado antes.

Formulativamente la síntesis puede representarse de la manera siguiente:





5.



10.

Los compuestos de la fórmula I son aptos para combatir a parásitos vegetales y animales de diversa índole. Se los puede utilizar, por ejemplo, para combatir a los insectos y las arañas.

15.

Algunos de estos compuestos manifiestan también acción bactericida o acción contra hongos fitopatógenos y se prestan para el tratamiento de la simiente, los frutos, los tubérculos, etc., con el fin de protegerlos de las infecciones.

20.

Los compuestos de la fórmula I muestran también acción abscisiva y pueden utilizarse para facilitar la recolección de la fruta, los frutos cítricos, las bayas, la aceituna, las nueces, etc.

Sin embargo, los compuestos de la fórmula I tienen principalmente acción herbicida y sirven para combatir las malas hierbas, especialmente las malas hierbas dicotiledóneas. En este aspecto se ha evidenciado que con estos compuestos pueden exterminarse las antes muy resis-

5. tentas malas hierbas "problemas" de la familia Galium, galiáceas como, por ejemplo, Galium verum (galio auténtico), Galium aparine (amor de hortelano), Galium mollugo (galio común), etc., contra las cuales otros herbicidas

10. conocidos suelen mostrar sólo acción insuficiente. Lo dicho vale sobre todo cuando se los aplica en método de preemergencia.

Una gran ventaja es de paso que los nuevos compuestos de la fórmula I se comportan selectivamente respecto a muchas plantas de cultivo, como los cereales, el maíz o el arroz, pero también la colza, y pueden utilizarse en tales cultivos.

15.

Las cantidades de aplicación en materia activa importan corrientemente de 1 a 6 kg por hectárea de superficie cultivada, pero se logran ya resultados perfectamente satisfactorios con la aplicación de 1 a 2

20. kg de dispersión acuosa de polvos para aspersiones por hectárea.

Se han revelado especialmente eficaces los compuestos de 1,2,4-triazolidina de la fórmula I en los que "arilo" representa un radical fenílico que está substituído en la posición para por halógeno, alquilo de

25.

- C₁-C₄, alcoxilo de C₁-C₄, alquiltio de C₁-C₄, alquenilo-
xilo de C₂-C₄, alquinoxilo de C₂-C₄, fenoxilo, benci-
loxilo, trifluorometilo, sulfamóilo, di-alquilo de C₁-C₄-
-sulfamóilo, nitro, ciano, tiocianato, amino, mono- o di-
5. -alquilamino de C₁-C₄, carbamóilo, di-alquilcarbamóilo de
C₁-C₄ o alquilsulfonilo de C₁-C₄.

- Para mayor ventaja estos compuestos no se
emplean solos sino junto con otras materias de actividad
herbicida que presentan la misma tolerancia para las
10. plantas de cultivo. Se puede extender así con una
cantidad de aplicación relativamente menor de materia
activa la actividad herbicida a un círculo mayor de
malas hierbas y acrecentarla hasta el sinergismo. Como
especialmente aptos para el uso en combinación con los
15. compuestos de la fórmula I se han revelado los herbicidas
de la clase de las ureas substituídas o de las triacinas
substituídas, así como diversos otros.

- Los compuestos reseñados a continuación son
particularmente aptos como compañeros de mezcla con los
20. compuestos de la fórmula I.

Ureas substituídas

- N-(3,4-diclorofenil)-N',N'-dimetilurea
N-(4-clorofenil)-N'-metoxi-N'-metilurea
N-(4-clorofenil)-N'-isobutinil-N'-metilurea
25. N-(3,4-diclorofenil)-N'-metoxi-N'-metilurea
N-(4-bromofenil)-N'-metoxi-N'-metilurea

- N-[4-(p-clorofenoxi)-fenil]-N',N'-dimetilurea
N-benzotiazol-2-il-N,N'-dimetilurea
N-benzotiazol-2-il-N'-metilurea
N-(3-trifluorometilfenil)-N',N'-dimetilurea
5. N-(3,4-diclorofenil)-N'-metil-N'-butilurea
N-(3-cloro-4-etilfenil)-N',N'-dimetilurea
N-(3-cloro-4-metilfenil)-N',N'-dimetilurea
N-(3-cloro-4-etoxifenil)-N'-metil-N'-metoxiurea
N-(3-cloro-4-metoxifenil)-N',N'-dimetilurea
10. N-(hexahidro-4,7-metanoindan-5-il)-N',N'-dimetilurea
N-(3,4-diclorofenil)-N'-n-propilurea
N-(3-cloro-4-trifluorometil-fenil)-N'-metil-N'-metoxiurea
N-(3-cloro-4-isopropilfenil)-N'-metil-N-metoxiurea
N-4-fluorofenil-N'-carboximetoxi-N'-metilurea
15. Triacinas substituídas
2-cloro-4,6-bis-(etilamino)-s-triacina
2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triacina
2-metilmercapto-4,6-bis-(isopropilamino)-s-triacina
2-metilmercapto-4,6-bis-(etilamino)-s-triacina
20. 2-metilmercapto-4-etilamino-6-tercibutilamino-triacina
2-metilmercapto-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triacina
2-metilmercapto-4-metilamino-6-isopropilamino-s-triacina
2-cloro-4,6-bis-(isopropilamino)-s-triacina
2-azido-4-metilmercapto-6-isopropilamino-s-triacina
25. 2-cloro-4-isopropilamino-6-(gamma-metoxipropilamino)-
-s-triacina
2-cloro-4-isopropilamino-6-(gamma-metoxipropilamino)-
-s-triacina

- 2-(6-etilamino-4-cloro-s-triacin-2-il-amino)-2-metil-propionitrilo
- 2-metilmercapto-4-isopropilamino-6-(3'-metoxipropilamino)-s-triacina
5. 2-cloro-4-dietilamino-6-etilamino-s-triacina
- 2-cloro-4-etilamino-6-secubutilamino-s-triacina
- 4-amino-6-tercibutil-3-metiltio-1,2,4-triacin-5-(4H)-ona
- 2-metoxi-4-etilamino-6-tercibutilamino-s-triacina
- 2-etiltio-4,6-bis-(isopropilamino)-s-triacina
10. 2-cloro-4-metilamino-6-tercibutilamino-s-triacina
- 2-(cianopropilamino-4'-cloro-s-triacin-2'-il-amino)-2-metilpropionitrilo

Otros

- 2,6-dibromo-4-cianofenol + éster
15. ácido 2,4-diclorofenoxiacético + sales + ésteres
- ácido 2-(4'-cloro-2'-metilfenoxi)-propiónico + sales + ésteres
- ácido tricloroacético
- S-2,3-dicloroalil-N,N-diisopropil-tiolcarbamato
20. S-2,3,3-tricloroalil-N,N-diisopropil-tiolcarbamato
- S-etil-N,N-diisobutil-tiolcarbamato
- N,N-dietil-S-(4-clorobencil)-tiolcarbamato
- S-etil-N-ciclopropilmetil-N-propil-tiolcarbamato
- N-propiltiolcarbonil-decahidroquinaldina
25. 2-cloro-N-(2',6'-dietilfenil)-N-metoximetil-acetamida
- 2-cloro-N-(2',6'-dimetilfenil)-N-metoxietil-acetamida

2-cloro-N-(2',6'-dimetilfenil)-N-(1"-metil-2"-metoxi-
etil)-acetamida

2-cloro-N-(2'-metil-6'-etilfenil)-N-(1"-metil-2"-metoxi-
-etil)-acetamida

5. N,N-di-n-propil-2,6-dinitro-4-trifluorometil-anilina
N-ciclopropilmetil-N-n-propil-2,6-dinitro-4-trifluoro-
metil-anilina.

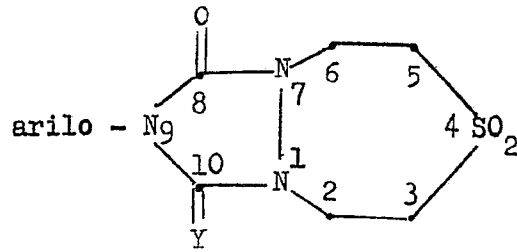
10. El ejemplo que sigue tiene por fin explicar con
más detalle la preparación de los nuevos compuestos de 1,2,4-
-triazolidina. Las temperaturas están expresadas en grados
centígrados.

Ejemplo 1

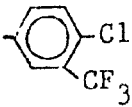

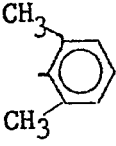
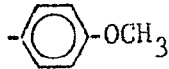
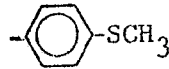
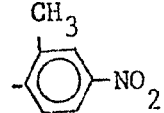
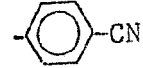
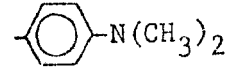
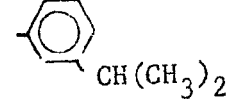

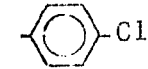
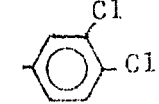
4,4-dióxido de 9-p-clorofenil-8,10-dioxo-4,1,7,9-
-tiatriazabicyclo[5.3.0]decano

15. A una mezcla calentada a 50° de 21 g (0,1 mol)
de 4-(p-clorofenil)-urazol y 500 cc de etanol se añaden
20 gotas de KOH 6 N y 118 g (0,1 mol) de divinilsulfona.
Se agita hasta que todo se ha disuelto y luego se calienta
la solución durante 8 horas en reflujo. Después del en-
20. friamiento se separa de la solución reaccional, por
succión, la substancia precipitada y se la seca en vacío.
Se obtienen así 32 g (97 % de la teoría) de 4,4-dióxido de
9-p-clorofenil-8,10-dioxo-4,1,7,9-tiatriazabicyclo[5.3.0]-
-decano, que tiene un punto de fusión de más de 240°.
25. Por este método se prepararon también los com-
puestos contenidos en la tabla siguiente:

Tabla I



5.	NC	Y	Arilo	Constante física	
				F	°
	1	0		F	240° (Ej. I)
	2	0		F	223°
10.	3	0		F	187°
	4	0		F	245°
15.	5	0		F	221°
	6	0		F	178°
20.	7	0		F	196 - 197°
	8	0		F	211°
25.	9	0		F	287°
	10	0		F	187°
30.	11	0		F	186°
	12	0			

NO	Y	Arilo	Constante física
13	0		
5.	14	 Br	F 290°
15	0		
10.	16		F 265°
17	0		
15.	18		F 295 - 296°
19	0		
20.	20		
21	0		
22	0		F 236 - 237°
25.	23		
24	S		

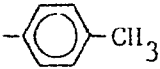
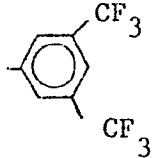
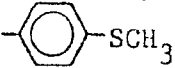
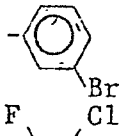

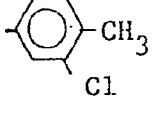
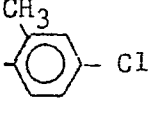
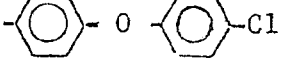
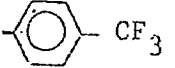
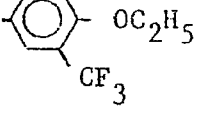
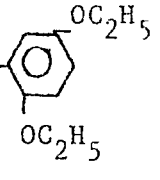
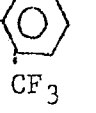
5.

10.

15.

20.

25.

NO	Y	Arilo	Constante física
25	S		
26	O		F 135-136°
27	S		
28	O		F 240°
29	O		F 230°
30	O		F 243°
31	O		F 275°
32	O		F 214 - 215°
33	O		F 265°
34	O		F 168 - 169°
35	O		F 104-105°
36	O		F 220

Para demostrar la acción herbicida se realizaron los ensayos siguientes:

a) Acción contra las malas hierbas en general

5. Se sembraron en macetas en el invernadero las malas hierbas siguientes:

	Avena fatua	avena loca
	Lolium perenne	joyo común
	Alopecurus myos.	cola de zorra silvestre
	Galium aparine	cuajaleche común
10.	Sinapis alba	mostaza blanca
	Chrysanthemum segetum	margarita del trigo
	Stellana media	álsine

15. Un día después de la siembra se trataron las macetas con un caldo de aspersion del compuesto n° 1 procediendo de modo que se rociara una cantidad de materia activa de 4, 2 y 1 kg, respectivamente, por hectárea. Luego se mantuvieron las macetas en el invernadero a 20-23° C, con 50 a 70 % de humedad relativa del aire y con riego regulado para que las plantas prosperaran

20. óptimamente. Al cabo de 4 semanas se evaluó la prueba juzgando el estado de las plantas según la escala siguiente:

	9	planta de desarrollo normal, como las plantas testigos no tratadas
	8 - 6	grados crecientes de daños ligeros, reversibles
25.	5	daños permanentes
	4 - 2	deformación creciente
	1	planta extinta

Planta	Cantidad aplicada en kg/ha		
	4	2	1
Trigo	4	5	6
5. Cebada	5	5	6
Avena fatua	3	3	5
Lolium perenne	4	4	5
Alopecurus myos.	3	3	5
Galium aparine	2	2	2
10. Sinapis alba	2	5	5
Chrysanthemum segetum	3	3	3
Stellana media	4	6	6

b) Acción contra Galium aparine

15. Se sembraron en macetas en el invernadero de una parte trigo de invierno de la clase "Probus" y de otra la mala hierba Galium aparine. Para el galio se utilizaron varias macetas con profundidad de siembra de 1, 3 y 5 cm. Un día después de la siembra se trataron las macetas con un caldo para aspersiones del compuesto n° 1, procediendo

20. de manera que se rociara una cantidad de materia activa de 4, 2, 1 y 1/2 kg por hectárea. Luego se mantuvieron las macetas en el invernadero en las condiciones que se han indicado antes y se evaluó la prueba igualmente al cabo de 4 semanas.

Planta	Cantidad aplicada en kg/ha			
	4	2	1	$\frac{1}{2}$
Trigo	7	8	9	9
Galium, profundidad de siembra 1 cm	1	2	2	2
Galium, profundidad de siembra 3 cm	2	3	3	3
Galium, profundidad de siembra 5 cm	2	3	4	4

5.

10.

El compuesto n° 1 actúa en forma excelente contra Galium aparine sin por ello perjudicar el trigo.

c) Ensayos de campo en cultivos de trigo

15.

Se siembra en Septiembre con maíz de invierno de la clase "Zenith" un campo dividido en parcelas. Se dejan entre las parcelas franjas en las que pueda observarse la mala hierba. Poco después de la siembra, pero antes de la germinación del cereal, se rocian las parcelas y las franjas contiguas para mala hierba con emulsiones de las materias activas, aplicando cantidades de materia activa de 4, 2, 1,5 y 1 kg por hectárea. Algunas parcelas se dejan sin tratamiento para que sirvan de testigos.

20.

Se evalúan los campos una primera vez a postrimerías de otoño, cuando las plantas son todavía pequeñas (4 a 6 hojas), y luego otra vez a postrimerías de primavera, en la época del crecimiento principal.

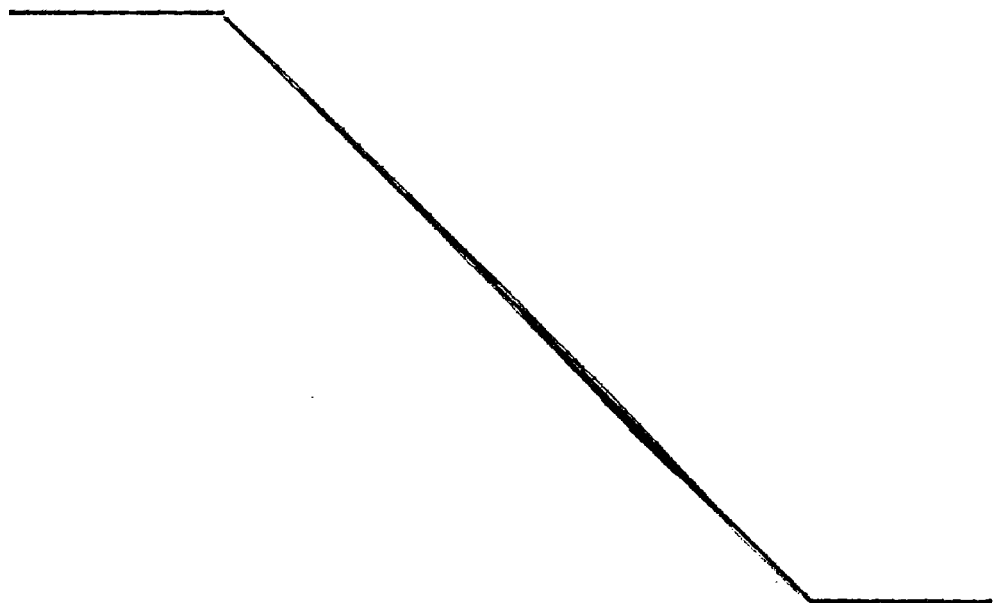
25.

La evaluación se realizó según los criterios: daños en el trigo; estado de las malas hierbas más importantes.

Porcentaje de proliferación con malas hierbas. El estado de las plantas se juzgó según la escala ERWC siguiente:

Nota	Cultivo	Mala hierba
1	desarrollo normal	exterminada
5.	2-4	daños ligeros
	5	daños graves
	6-8	insatisfactorio
	9	daños ligeros
		exterminado
		crecimiento normal

10. En esta prueba se ensayó el compuesto n° 1 solo y junto con los herbicidas "Dicuran" (clorotoluron-N-(3-cloro-4-metilfenil)-N',N'-dimetil-urea) e "Igran" (Terbutryn = 2-metil-4-etilamino-6-tercibutilamino-s-triacina). Los resultados están compendiados en las tablas que siguen. Las cifras respectivas son valores medios deducidos de 15. varias parcelas.



Ensayo de Satigny (Ginebra, Suiza)

Compuesto o mezcla ensayados	Compuesto nº 1	DICURAN	Igran	Mezcla: Compuesto nº 1 + Dicuran	Mezcla: Compuesto nº 1 + Igran
Cantidad aplicada en kg/hectárea	1 1.5 2 4	1.5 2	1.5 2	2 1.5 2 + 1.5 2	2 1.5 2 + 1.5 2
Controles a los 33 días					
Franjas de malas hierbas % de pululación	10 8.3 10 10	10 8.3	10 7	8.33 9.3 7	10 9.3 10
Trigo de invierno	1 1 1 1	1 1	1 1	1 1	1 1
Alopecurus myosuroides	8 6 7 4	4 4	6 4	4 4	4 5 3
Galium aparine	7 3 3 2	9 9	9 9	4 3 2	3 5 4
Controles a los 187 días					
Franjas de malas hierbas % de pululación	100 88.3 95 86.7	93.3 90	95 8.33	85 96.7 83.3	100 90 80
Parcelas de cereales % de malas hierbas	93.3 73.3 76.7 50	66.7 53.3	70 50	21.7 11.7 7.3	41.7 30 35
Trigo de invierno	1 1 1 1	2 4	1 1	2 4 4	1 3 1
Alopecurus myosuroides	9 9 9 8	7 4	8 7	6 4 3	8 6.5 7
Galium Aparine	7 4 3 1	9 9	9 9	2 3 2	4 3 3
Verónica persica	3 1 1 1	9 9	8 9	1 1 1	1 1 1
Verónica hederaefolia	85.5 5 5 1	9 9	8 9	5 6 7	6 5.5 5

Ensayo en Montagny la Ville (FR), Suiza

	Compuesto nº 1				Igran		Compuesto nº 1 + Igran					
	1	1.5	2	4	1	1.5	1	2	1.5	1.5	1.5	
Cantidad aplicada en kg/hectareas	1	1.5	2	4	1	1.5	1.5	1	1	1.5	1.5	2
5. Controles a los 42 días												
Franjas de malas hierbas % de pululación	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
10. Parcelas de cereales % de malas hierbas	1	3	1	1	2	2	1	1	1	1	1	1
Trigo de invierno	1	1	1	4	1	1	1	1	1	1	1	1
Galium aparine	4	3	3	1	6	6	3	1	1	3	3	3
Viola tricolor	3	1	1	3	1	4	1	1	1	1	1	1
15. Controles a los 210 días												
Franjas de malas hierbas % de pululación	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Parcelas de cereales % de malas hierbas	1.3	1	2	-	8,3	4	1	1	1	1	1	1
20. Trigo de invierno	1	1	1	3	1	1	1	1	1	1	1	1
Galium aparine	1	2	2	1	7	6	3	3	2	3	3	3
Viola tricolor	3	3	2	1	6	4	3	1	1	3	1	1
Arabidopsis thaliana	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1
Papaver rhoeas	1	3	1	1	3	1	1	1	1	1	1	1

25. Estos ensayos demuestran que en los cultivos de trigo el Galium, que los herbicidas "Dicuran" e "Igran" no combaten o sólo combaten insatisfactoriamente, puede ser dominado bien con el compuesto nº 1 o con sus mezclas con "Dicuran" o "Igran".

30. La preparación de agentes conformes a este invento se efectúa de manera ya de sí conocida por mixturación y molturación íntimas de las materias activas con materias de vehículo apropiadas, eventualmente con adición

de dispersantes o disolventes inertes para las materias activas. Estas pueden hallarse y usarse en las formas de presentación siguientes:

- | | | |
|-----|-------------------------|-------------------------------|
| | formas de presentación | agentes de espolvoreo, |
| 5. | sólidas: | agentes de esparcimiento, |
| | | granulados, granulados de |
| | | envoltura, granulados de |
| | | impregnación y granulados |
| | | homogéneos; |
| 10. | concentrados de materia | |
| | activa dispersables en | polvos para aspersiones |
| | agua: | (polvos humectables), pastas, |
| | | emulsiones, flowables; |
| | formas de presentación | |
| 15. | líquidas: | soluciones. |

- Para preparar formas de presentación sólidas (agentes de espolvoreo, agentes de esparcimiento, granulados) se mezclan las materias activas con materias de vehículo sólidas. En calidad de materias de vehículo
20. entran en cuenta, por ejemplo, el caolín, el talco, el bol, el loes, la creta, la piedra caliza, la calcita, el ataclay, la dolomita, la tierra de diatomáceas, el ácido silícico precipitado, los silicatos alcalinotérreos, los silicatos de aluminio sódicos y potásicos (feldespatos y mica), los sulfatos de calcio y de magnesio, el óxido de
25. magnesio, plásticos molidos, abonos, como el sulfato amónico, el fosfato amónico, el nitrato amónico y la urea,

- productos vegetales molidos, como harina de cereales, harina de corteza de árbol, harina de madera, harina de cáscara de nuez, polvo de celulosa, residuos de extracciones de plantas, carbón activado, etc., solos o en mezclas entre sí.

El tamaño granular de las materias de vehículo es convenientemente para los agentes de espolvoreo de 0,1 mm aproximadamente como máximo y para los granulados de 0,2 mm o más.

10. Las concentraciones de materia activa en las formas de presentación sólidas importan de 0,5 a 80 %.

- A estas mezclas pueden añadirse además suplementos estabilizadores de la materia activa y/o materias no iónicas, anionactivas y cationactivas que, por ejemplo, mejoren la capacidad de fijación de las materias activas a las plantas y a las partes de los vegetales (fijadores y adhesivos) y/o aseguren mejor humectabilidad (humectantes) y mejor dispersabilidad (dispersantes). En calidad de adhesivos entran en cuenta, por ejemplo, los siguientes:
15. mezcla de oleína y cal, derivados de celulosa (metilcelulosa, carboximetilcelulosa), éter hidroxietilenglicólico de mono- y di-alquilfenoles con 5 a 15 radicales de óxido de etileno por molécula y 8 a 9 átomos de carbono en la porción alquílica, ácido ligninsulfónico, sus sales
20. alcalinas y alcalinotérreas, éteres polietilenglicólicos (carbowaxes), éteres poliglicólicos de alcohol graso con
25. 5 a 20 radicales de óxido de etileno por molécula y 8 a 18

- átomos de carbono en la porción de alcohol graso, productos de condensación de óxido de etileno, óxido de propileno, polivinilpirrolidonas, alcoholes polivinílicos, productos de condensación de ure-formaldehído y asimismo
5. productos de látex.

- Los concentrados de materia activa dispersables en agua, o sea los polvos para aspersiones (povos humectables), las pastas y los concentrados emulgibles (flowables), constituyen agentes que pueden diluirse con
10. agua hasta cualquier concentración que se desee. Se componen de materia activa, materia de vehículo, eventualmente suplementos que estabilicen la materia activa, sustancias tensioactivas y antiespumantes, más, eventualmente, disolventes, espesantes, anticongelantes y conservadores. La
15. concentración de materia activa en estos agentes importa de 5 a 80 %.

- Los polvos para aspersiones (povos humectables) y las pastas se obtienen mezclando y moliendo en dispositivos apropiados las materias activas con dispersantes y materias de vehículo pulverulentas, hasta homogeneidad. En calidad de materias de vehículo entran en
20. cuenta, por ejemplo, las que se han citado antes para las formas de presentación sólidas. En muchos casos es ventajoso emplear mezclas de diversas materias de vehículo. En calidad de dispersantes pueden emplearse, por
25. ejemplo: productos de condensación de naftalina sulfonada y derivados de naftalina sulfonados con formaldehído,

- productos de condensación de la naftalina o los ácidos naftalinsulfónicos con fenol y formaldehído y asimismo las sales alcalinas, amónicas y alcalinotérreas del ácido ligninsulfónico; sulfonatos de alquilarilo, sales alcalinas y alcalinotérreas del ácido dibutilnaftalinsulfónico, sulfatos de alcohol graso, como las sales de hexadecanoles sulfatados y heptadecanoles sulfatados y las sales de éter glicólico de alcohol graso sulfatado, la sal sódica de la oleilmetiltaurida, acetilenglicoles diterciarios, cloruro de dialquildilaurlamonio y sales alcalinas y alcalinotérreas de ácido graso.
- 5.
- 10.

En calidad de antiespumantes entran en cuenta, por ejemplo, las siliconas.

- Las materias activas se mezclan, muelen, criban y claisfican con los suplementos reseñados antes de modo que en los polvos para aspersiones la porción sólida no sobrepase un tamaño granular de 0,02 a 0,04 mm y en las pastas el de 0,03 mm. Para preparar concentrados emulgibles y pastas se emplean dispersantes, tales como los reseñados en los párrafos anteriores, disolventes y agua. En calidad de disolventes entran en cuenta, por ejemplo, los siguientes: alcoholes, benceno, xilenos, tolueno, sulfóxido de dimetilo, amidas N,N-dialquiladas, N-óxidos de aminas, en particular trialquilaminas, y fracciones de aceite mineral hirvientes en la escala de 120° a 350° C. Los disolventes deben ser prácticamente inodoros, no fitotóxicos, inertes para las materias activas y poco combustibles.
- 15.
- 20.
- 25.

- Los agentes de este invento pueden usarse además en forma de soluciones. Para ello se disuelven las materias activas en disolventes orgánicos apropiados, mezclas de disolventes, agua o mezclas de disolventes orgánicos con agua. En calidad de disolventes orgánicos pueden usarse hidrocarburos alifáticos y aromáticos, sus derivados clorados, alquilnaftalinas y aceites minerales, solos o en mezcla entre sí. Las soluciones deben contener las materias activas en una escala de concentración de 1 a 20 %.

Estas soluciones pueden aplicarse, ya sea valiéndose de un gas propulsor (como spray), ya sea con pulverizadores especiales (como aerosol).

- A continuación se describen formas de presentación de los nuevos agentes. Las partes significan aquí partes en peso.

Granulado

Para preparar un granulado al 6 % se emplean las materias siguientes:

20. 6 partes de 4,4-dióxido de 9-p-clorofenil-8,10-dioxo-4,1,7,9-tiatriazolbicyclo[5.3.0]decano
0,25 partes de epiclorohidrina
0,25 partes de éter cetilpoliglicólico
3,5 partes de polietilenglicol y
25. 90 partes de caolín (de tamaño granular 0,3 a 0,8 mm).

- Se mezcla la substancia activa con la epiclo-
rohidrina y se disuelve la mezcla en 6 partes de acetona.
Luego se añaden el polietilenglicol y el éter cetilpoli-
glicólico. La solución así obtenida se rocía sobre el
5. caolín y a continuación se evapora en vacío la acetona.

Polvos para aspersiones (polvos humectables)

Para preparar: a) un polvo para aspersiones al 80 %
y b) un polvo para aspersiones al 50 % se emplean los
ingredientes siguientes:

10. a) 80 partes de 4,4-dióxido de 9-p-clorofenil-8,10-
-dioxo-4,1,7,9-tiatriazol-biciclo[5.3.0]decano
5,0 partes de sulfato sódico de laurilo ("Tensopol")
4,5 partes de condensado 3:2:1 de ácidos naftalin-
sulfónicos, ácidos fenolsulfónicos y formalde-
hído y
15. 10,5 partes de ácido silícico coloidal precipitado;
- b) 50 partes de la materia activa anterior
5 partes de sulfonato sódico de dibutilnaftilo
o de ligninsulfonato sódico
20. 3 partes de condensado de ácidos naftalinsulfóni-
cos y formaldehído
20 partes de caolín y
22 partes de creta de Champagne.

- Se aplica la materia activa a las materias de
25. vehículo correspondientes y a continuación se mezcla y
muele finamente con los demás ingredientes. Se obtienen

así polvos para aspersiones de excelente humectabilidad y capacidad de cernimiento. De tales polvos para aspersiones pueden obtenerse por dilución con agua suspensiones de cualquier concentración que se desee de materia activa.

5.

Flowable

Para preparar un flowable al 50 % se emplean las materias siguientes:

- | | | | |
|-----|------|---|-------------------------|
| 10. | 50 | partes de 4,4-dióxido de (3,4-diclorofenil)-
-8,10-dioxo-4,1,7,9-tiatriazolbicciclo[5.3.0]-
-decano | |
| | 5 | partes de etilenglicol | } agente anticongelante |
| | 4 | partes de glicerina | |
| | 3,5 | partes de nonilfenoxi-(polietilenoxi)-etanol | |
| 15. | 2 | partes de éter octilfenilpoliglicólico | |
| | 0,5 | partes de aceite de silicona (antiespumante) | |
| | 0,1 | parte de polisacáridos (espesante) | |
| | 0,1 | parte de pentaclorofenol, sal sódica (agente conservador) y | |
| 20. | 34,8 | partes de agua del grifo. | |

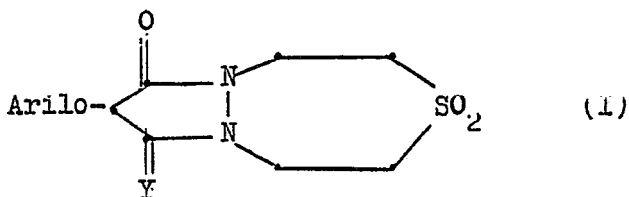
-.-

N O T A

Se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 11247/75 del 29.8.75

1. Procedimiento para la preparación de nuevos compuestos triazolídnicos, esencialmente compuestos de 1,2,4-triazolidina de la fórmula I

5.



en la que

10.

arilo significa un radical arílico distinto del benceno e

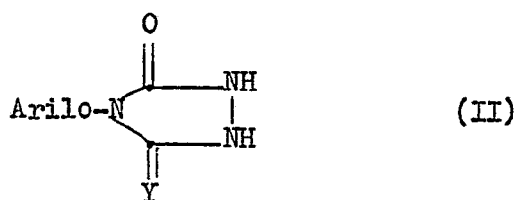
Y significa un átomo de oxígeno o de azufre,

aptos como materia activa para constituir agentes para combatir las malas hierbas dicotiledóneas en los cultivos de

15.

cereales, caracterizado por condensarse con divinilsulfona $(CH_2=CH)_2SO_2$ una 1,2,4-triazolidin-3,5-diona- o 3-tia-5-ona de la fórmula

20.



en la que

"arilo" e Y tienen el mismo significado que se les ha atribuído antes.

25.

2. Procedimiento para la preparación de nuevos compuestos triazolídnicos.

Según se describe y reivindica en la presente

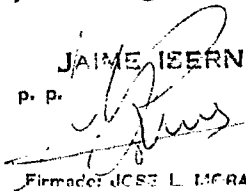
memoria descriptiva que consta de 29 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 28 Agosto 1976.

P.a.

JAIMÉ IZERN

P. P.



Firmado: JOSÉ L. MORA

