

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

ES

11

21

22

NÚMERO
468146
FECHA DE PRESENTACION
-

10

A1

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
780.377	23.3.77	EE.UU. de A.

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

54 TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA EVITAR LA FORMACION DE CRISTALES DE DERIVADOS DE XILIDINA EN FORMULACIONES EN POLVO HUMECTABLES.

71 SOLICITANTE (ES)

AMERICAN CYANAMID COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Wayne, New Jersey, EE.UU. de A.

72 INVENTOR (ES)

Joseph John Dudkowski

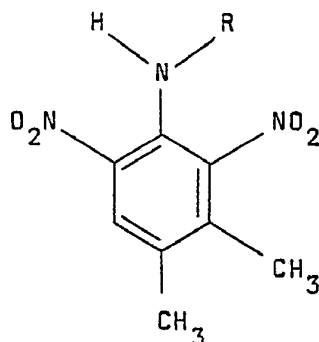
73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

Los herbicidas de amplio espectro de fórmula I, siguiente, métodos para su preparación, y su uso como un herbicida de preemergencia altamente efectivo para el control de especies de plantas indeseables, se dan a conocer por A.W.

5 Lutz y otros en la patente norteamericana No. 3.920.742 (1975).



en donde R es 1-etilbutilo; 1-etilpropilo; 1-metilpropilo ó 1-metilbutilo.

10 Para uso en agricultura, los herbicidas de la fórmula (I) pueden formularse ventajosamente como un polvo humectable. Los polvos humectables generalmente se preparan moliendo y mezclando el ingrediente activo con un portador sólido, tal como arcilla, caolín, tierra de diatomeas, silicato de calcio sintético, tierra de batán, talco, piedra pomez, y

15 similares. Generalmente, se utiliza aproximadamente 25 % a 75 % en peso del material activo, y de aproximadamente 75 % a 25 % en peso de portador sólido. Además, se agrega generalmente aproximadamente 1 % a 5 % en peso de un agente dispersante, tal como sales de metales alcalinos de ácido naftalensulfónico y mezclas aniónicas - no iónicas, y de aproximadamente 1 %

20 a 5 % en peso de un agente tensioactivo, tal como alcoholes de polioxietileno, ácidos, aductos, ésteres de ácido graso de

sorbitan, ésteres de sorbital, y similares. La cantidad de portador sólido luego se reduce correspondientemente para compensar por las cantidades de agente(s) dispersante(s) y agente(s) tensioactivo(s) que se incorporan en la formulación.

Los polvos humectables generalmente se dispersan en agua y se aplican como rocios acuosos diluïdos a un régimen de 0,28 kg. a 22,4 kg/hectárea de ingrediente activo al área donde se desea el control de las especies de plantas indeseables.

Un polvo humectable típico que contiene N-(1-etilpropil)-2,6-dinitro-3,4-xilidina se representa mediante las siguientes composiciones:

Componentes	Porcentaje en peso
N-(1- <u>etilpropil</u>)-2,6-dinitro-3,4-xilidina	75,0
Sal sódica de ácido naftaleno sulfónico condensado	1,0
N-metil-N-oleoiltaurato sódico	5,0
Silicato de calcio sintético (cantidad suficiente para 100 %)	_____
	100,0

Los componentes precedentes se mezclan y se muelen por reacción a chorro para proporcionar un polvo humectable, que contiene 75 % en peso de material activo.

Cuando ésta y formulaciones similares se evaluaron en el invernadero y en ensayos de campo, se observó que polvos humectables recién preparados se dispersaron bien en

agua y proporcionaron excelente control de preemergencia de especies de plantas indeseables, independientemente si el polvo humectable se preparó a partir de N-(1-etilpropil)-2,6-dinitro-3,4-xilidina, purificado (recristalizado) o de calidad técnica. Sin embargo, cuando estas muestras se almacenaron a temperatura ambiente durante un período de tiempo de 2 a 3 meses, las dispersiones acuosas preparadas a partir de las mismas muestras demostraron que el material activo tendía a depositarse rápidamente y proporcionó un control irregular sobre el área tratada. Algunas de las muestras provocaron un bloqueo de tamices en el equipo rociador, requiriendo la desmantelación y limpieza del equipo.

El examen microscópico de las dispersiones acuosas preparadas a partir de polvos humectables recién preparados y envejecidos indicó que en los polvos recién preparados el herbicida precedentemente identificado está presente en la forma de un sólido microcristalino amarillo; mientras que en muestras envejecidas, el mismo compuesto está presente en la forma de grandes cristales anaranjados, de 150 a 200 μm de tamaño. Estos cristales grandes tienden a depositarse rápidamente de las dispersiones y pueden provocar el bloqueo de tamices en el equipo rociador, y una distribución irregular sobre las parcelas tratadas.

De los datos precedentes, se conjetura que el herbicida existe a temperaturas ambiente en la forma de dos polimorfos distintos: una forma microcristalina amarilla y una forma macrocristalina anaranjada; y que de las dos, esta última parece ser el polimorfo más estable. Los datos de trazado de difracción de polvo de rayos X obtenidos con ambos tipos tiende a confirmar la conjetura precedente. Aparentemente, en

el curso de la preparación de N-(1-etilpropil)-2,6-dinitro-3,4-xilidina, se obtiene el polimorfo amarillo, luego lentamente se convierte a temperatura ambiente en el polimorfo anaranjado mas estable. Obviamente, sería ventajoso si la conversión pudiese evitarse, o por lo menos retrasarse considerablemente.

Sorprendentemente, ahora se ha hallado que si 1 % a 1,5 % en peso de sulfosuccinato de dioctilo sódico [Chemical Abstracts. ácido sulfobutanodioico, sal sódica de 1,4-bis(2-etilhexil)éster] se disuelve en N-(1-etilpropil)-2,6-dinitro-3,4-xilidina fundida, la fusión homogénea luego se enfría hasta que se solidifica, y luego se utiliza en la preparación de los polvos humectables precedentemente mencionados; los polvos humectables así obtenidos proporcionan dispersiones acuosas estables, y cuando se almacenan, las dispersiones separadas a partir de los mismos demuestran la ausencia del polimorfo anaranjado.

En general, una mezcla de aproximadamente 99 % a aproximadamente 98,5 % en peso de N-(1-etilpropil)-2,6-dinitro-3,4-xilidina y aproximadamente 1,0 % a aproximadamente 1,5 % en peso de sulfosuccinato de dioctilo sódico se agita y se calienta a 56 - 60° C. hasta que se forma una fusión homogénea. La fusión luego se vierte en recipientes poco profundos y se deja enfriar y solidificar. El sólido luego se muele, y la solución molecular así obtenida de herbicida sólido/ agente tensioactivo se utiliza para la preparación de los polvos humectables anteriormente mencionados.

También se ha hallado que menos de 1 % en peso del sulfosuccinato de dioctilo sódico tensioactivo presente en el herbicida no evitará la transición del polimorfo amarillo al polimorfo anaranjado indeseado. La incorporación de 2%,

o mas en peso del sulfosuccinato de dioctilo sódico tensioactivo en el herbicida, proporciona sólidos pegajosos que no se prestan bien para la preparación de polvos humectables.

5 Se deberá observar que si aproximadamente 1 % a aproximadamente 1,5 % en peso de sulfosuccinato de dioctilo sódico se agrega durante la preparación de formulaciones humectables (es decir, se mezcla mecánicamente con los otros componentes), esto no evitará la formación del polimorfo anaranjado indeseable. El ejemplo 4 siguiente ilustra que los agentes tensioactivos de sulfosuccinato de dialquilo C₆-C₈ sódico y β-diaminas etoxiladas son agentes tensioactivos selectivos de la presente invención.

10 La presente invención se ilustra adicionalmente mediante los ejemplos no limitativos que siguen a continuación.

EJEMPLO 1

Preparación de polvos humectables experimentales a partir de N-(1-etilpropil)-2,6-dinitro-3,4-xilidina, que ha sido fusionada con sulfosuccinato de dioctilo sódico.

20 Procedimiento:

Una mezcla de N-(1-etilpropil)-2,6-dinitro-3,4-xilidina (99,0 g.) y sulfosuccinato de dioctilo sódico (1,0 g.) se agita y se calienta hasta que se licua completamente. La fusión se agita durante 15 min. y luego se deja enfriar y solidificar. Mediante el procedimiento precedente, se preparan las siguientes muestras como se indica en la Tabla I siguiente:

TABLA I

Componente	Polvos humectables Experimentales		
	1	2	3
N-(1-etilpropil)-2,6-dinitro-3,4-xili dina (Calida técnica)			
5 a. (92,3 % real)	99,0		
b. (92,8 % real)		99,0	
c. (91,4 % real)			99,0
Sulfosuccinato de dioctilo sódico (100 % real)	1,0	1,0	1,0
10 Peso total en gramos	100,0	100,0	100,0
Porcentaje real	91,4	91,4	91,4

Preparación de polvos humectables al 75 % a partir de las muestras precedentes.

Procedimiento:

15 Los componentes de la mezcla se mezclan a fondo y luego se muelen por reacción a chorro. En la Tabla II siguiente, se proporciona la composición de los polvos humectables preparados.

TABLA II

Composición de polvos humectables que contienen 75 % en peso de N-(1-etilpropil)-2,6-dinitro-3,4-xilidina.

Componente	Polvos humectables		
	75 % real		
	A	B	C
Tabla 1. Muestra 1 (91,4 % real)	41,0		
Tabla 1. Muestra 2 (91,4 % real)		40,8	
Tabla 1. Muestra 3 (90,5 % real)			41,4
Sal sódica de ácido naftalensulfónico condensado	0,5	0,5	0,5
N-metil-N-oleoiltaurato sódico	2,5	2,5	2,5
Silicato de calcio sintético	6,0	6,2	5,6
Peso total en gramos	50,0	50,0	50,0

Las mezclas preparadas precedentemente se exami-
nan mezclando 1,0 g. de cada una con 99 ml. de agua corriente
en un cilindro graduado de 100 ml., determinando el tiempo ne-
cesario para humedecer totalmente los polvos y observando las
dispersiones acuosas obtenidas. Las mezclas luego se almace-
nan a temperatura ambiente. Luego de 2 y 5 meses de almace-
namiento, se preparan dispersiones acuosas a partir de cada mues-
tra mediante el procedimiento anteriormente descrito, y las
dispersiones se examinan bajo un microscopio a 660X con rela-
ción a la presencia o ausencia de grandes cristales anaranja-
dos indeseables. Los datos obtenidos se resumen en la Tabla
III siguiente.

TABLA III

Mezcla de Tabla II	Tiempo de Humo decimiento en segundos	Dispersión		Examen microscópico a 660X, Campo total
		Inicial	1/2 hr	
A	14	muy buena	muy buena, leve sedimentación	1 hr muy buena, leve sedimentación 2 meses ninguna señal de cristales 5 meses ninguna señal de cristales
B	15	muy buena	muy buena, leve sedimentación	1 hr muy buena, leve sedimentación 2 meses solo dos grandes cristales hallados en campos totales de aprox. 40 5 meses varios cristales de 100 μ m
C	8	regular-buena, leve floculación	regular-buena, 3 ml. de sedimentación	1 hr regular-buena, 3 ml. de sedimentación 2 meses Ninguna señal de cristales grandes 5 meses ninguna señal de cristales grandes

TABLA III

Mezcla de Tabla II	Tiempo de Hume- decimiento en segundos	Dispersión		1 h
		Inicial	1/2 hr	
A	14	muy buena	muy buena, leve sedi- mento	muy bue leve se- dimento
B	15	muy buena	muy buena, leve sedi- mento	muy bue leve se- dimento
C	8	regular- buena, le- ve flocu- lación	regular- buena, 3 ml. de se- dimento	regular buena, ml. de dimento

Examen microscópico a 660X, Campo total		
1 hr	2 meses	5 meses
buena, e sedi- to	ninguna señal de cristales	ninguna se ñal de cris
buena, e sedi- to	solo dos gran des cristales hallados en campos tota- les de aprox. 40	varios cris tales de 100 μ m
ular- na, 3 de se- ento	Ninguna señal de cristales grandes	ninguna se- ñal de cris tales gran- des

Mediante el procedimiento precedente, muestras de 45,4 kg. de N-(1-etilpropil)-2,6-dinitro-3,4-xilidina se funden con 1,25 % en peso y 1,1 % en peso de sulfosuccinato de dioctilo sódico respectivamente.

5 Se prepara una carga de 25 kg. de polvo humectable al 75 % a partir de la muestra que contiene 1,25 % en peso de agente humectante, mediante el procedimiento descrito anteriormente y que tiene la composición indicada en la Tabla II. Luego de almacenarse a temperatura ambiente durante 3 meses, una dispersión acuosa (1 g. de humectable + 99 ml. de agua) de la muestra se examina a 660X y se halla libre de grandes cristales anaranjados. Similarmente, se prepara una carga de 100 g. a partir de la muestra que contiene 1,1 % en peso de agente humectante y se almacena a temperatura ambiente durante 2 meses. El exámen (según se indica) demuestra que la mezcla está libre de grandes cristales anaranjados.

EJEMPLO 2

Evaluación del efecto de la cantidad de sulfosuccinato de dioctilo sódico que se incorpora en N-(1-etilpropil)-2,6-dinitro-3,4-xilidina en evitar la formación del polimorfo anaranjado indeseable.

20 Mediante los procedimientos del ejemplo 1, muestras de N-(1-etilpropil)-2,6-dinitro-3,4-xilidina se funden con 1,0 %; 0,5 %; 0,25 % y 0,1 % en peso de sulfosuccinato de dioctilo sódico respectivamente, y luego se preparan cargas de 50 g. de polvos humectables a partir de cada una de las muestras precedentes. Estos polvos humectables tienen la composición que se indica en la Tabla II del ejemplo 1.

25 Los polvos humectables recién preparados se exa

minan dispersando 1,0 g. de cada uno tanto en agua dura común (dureza = equivalente de 345 p.p.m. de CaCO_3) y agua corriente. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla IV siguiente:

TABLA IV

Concentración de agente ten- sioactivo	Tiempo de Hume- decimiento en segundos	Dispersión		
		Inicial	1/2 hr	1 hr
1,0 %	7	buena	1 ml. de sedimento	2 ml. de sedimento (total)
0,5 %	13	buena	0,5 ml de sedimento	1 ml. de sedimento (total)
0,25 %	10	buena	0,5 ml de sedimento	0,5 ml de sedimento (total)
0,1 %	13	buena	leve sedimento	1 ml. de sedimento (total)

Los polvos humectables luego se almacenan a temperatura ambiente durante 2 meses, se preparan dispersiones acuosas frescas a partir de cada uno y se examina bajo un microscopio a 660X con relación a la presencia o ausencia de grandes cristales anaranjados. De las muestras precedentes, solamente la mezcla preparada a partir del herbicida que contiene 1 % en peso de agente tensioactivo se halla libre de grandes cristales anaranjados. Todas las otras muestras demuestran grandes cristales anaranjados.

EJEMPLO 3

Preparación de un polvo humectable en donde el agente tensioactivo se introduce en el polvo durante la operación de mezclado.

5 Un polvo humectable, que contiene 75 % en peso de N-(1-etilpropil)-2,6-dinitro-3,4-xilidina y 1 % en peso de sulfosuccinato de dioctilo sódico (en base al peso del herbicida precedente) se prepara mezclando y moliendo por reacción a chorro los componentes indicados seguidamente:

10	Componente	Peso en gramos
	N-(1-etilpropil)-2,6-dinitro-3,4-xilidina (92 % real)	41,0
	Sal sódica de ácido naftalenosulfónico condensado	0,5
	N-metil-N-oleoiltaurato sódico	2,5
	Sulfosuccinato de dioctilo sódico (85 % real)	0,5
15	Silicato de calcio sintético	6,0
	Total en gramos	50,0

20 El tiempo de humectación de la mezcla es 8 seg., y una dispersión (1,0 g. en 99 ml. de agua corriente) es muy buena. Luego de 2 meses de almacenamiento a temperatura ambiente, la mezcla contiene grandes cristales anaranjados.

El experimento precedente demuestra claramente que la adición de sulfosuccinato de dioctilo sódico, 1 % en peso en base al peso de N-(1-etilpropil)-2,6-dinitro-3,4-xilidina, en el curso de la preparación de polvos humectables no

evita la formación del polimorfo anaranjado indeseable.

EJEMPLO 4

Evaluación del efecto de diversos agentes tensioactivos para la prevención de la formación del polimorfo anaranjado en polvos humectables que contienen 75 % en peso de N-(1-etilpropil)-3,6-dinitro-3,4-xilidina.

Procedimiento:

Muestras de N-(1-etilpropil)-2,6-dinitro-3,4-xilidina (92 % real, 100 g. cada una) se mezclan con un agente tensioactivo (1 % a 2 % en peso, respectivamente) seleccionado de aquellos indicados mas abajo; cada mezcla se funde, se agita durante unos pocos minutos mientras está fundida, se vierte en bandejas de aluminio poco profundas para enfriar y solidificar. Las muestras así preparadas luego se utilizan para preparar polvos humectables mediante el procedimiento del ejemplo 1, y que tiene la composición según se indica en la Tabla II del ejemplo 1.

Se evaluaron los siguientes agentes tensioactivos:

- a. Sulfosuccinato de dihexilo sódico;
- b. Etoxilado de aceite de resina;
- c. Naftalensulfonato de diisopropilo sódico;
- d. Alquifenoles etoxilados;
- e. Polivinil pirrolidina (peso molecular promedio: 10.000);
- f. Nonilfenoxipoli(etilenetoxi)etanol;
- g. Dodecilfenoxipoli(etilenetoxi)etanol;
- h. Dialquilfenoxipoli(etilenetoxi)etanol;
- i. Octilfenoxipoli(etilenetoxi)etanol;
- j. Miristato de isopropilo, p.f. $\sim 3^{\circ}$ C.;

k. β -diaminas etoxiladas; y

l. β -aminas etoxiladas.

5 Los polvos humectables así preparados se almacenan durante 3 meses a temperaturas ambientes, a partir de cada uno luego se hacen dispersiones (1,0 g. de muestra en 99 ml. de agua) y se examinan bajo un microscopio a 660X con relación a la presencia o ausencia de grandes cristales anaranjados. Los datos obtenidos se resumen en la Tabla V siguiente:

TABLA V

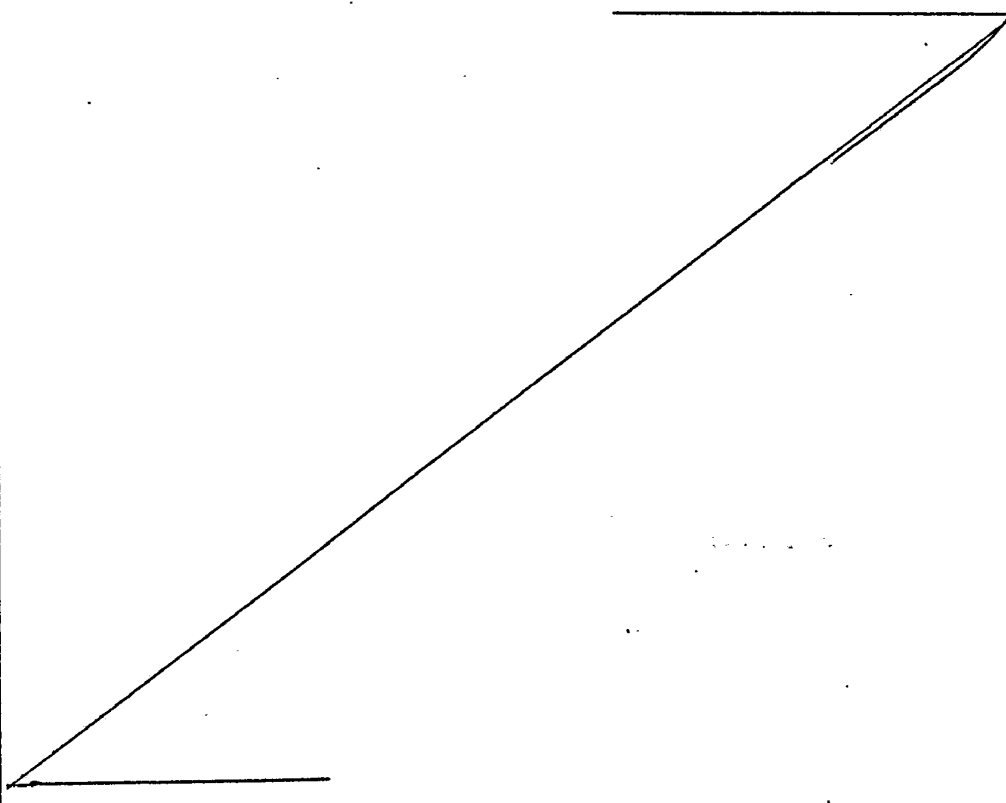
10	Agente Tensioactivo en mezclas	Presencia de grandes cristales anaranjados en concentraciones de agentes tensioactivos de	
		1 %	2 %
	Control	si	
	a	si	no
	b	si	si
15	c	si	si
	d	si	si
	e	si	si
	f	si	si
	g	si	si
20	h	si	si
	i	si	si
	j	si	si

TABLA V (Continuación)

k	si	si
l	si	si

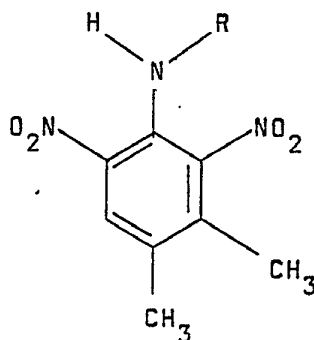
5 Se obtienen resultados comparables con aquellos de los ejemplos y Tablas precedentes con otras 2,6-dinitroanilinas de la presente invención.

10 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.



REIVINDICACIONES

1^a.- Procedimiento para evitar la formación de cristales de derivados de xilidina en formulaciones en polvo humectables, en particular unidades de compuestos de la fórmula:



en donde R es 1-etilbutilo, 1-etilpropilo, 1-metilpropilo ó 1-metilbutilo que comprende fundir el compuesto a aproximadamente su punto de fusión, agregar un agente tensioactivo de un sulfosuccinato de dialquilo C₆-C₈ sódico o β-diaminas etoxiladas, agitar la mezcla hasta que resulta una solución homogénea, y luego enfriar la fusión hasta que se resolidifica.

2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se funde 99 % a aproximadamente 98,5 % en peso de N-(1-etilpropil)-2,6-dinitro-3,4-xilidina a 56 - 60^o C. y se agrega a la fusión 1 % a 1,5 % en peso de sulfosuccinato de dioctilo sódico y la mezcla se agita a aproximadamente 56 - 60^o C. durante un período suficiente de tiempo para obtener una solución homogénea y, finalmente, se enfria hasta temperatura ambiente y se combina al sólido obtenido con un portador sólido en una proporción comprendida entre el 75 % y el 25 % en peso.

3a.- Procedimiento para evitar la formación de cristales de derivados de xilidina en formulaciones en polvo humectables, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5

Esta Memoria consta de 17 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 14 FEB. 1979

AMERICAN CYANAMID COMPANY.

J. M. GOMEZ AGUIRRE Y ROMERO
p. p. Firmado: J. Gómez

