



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

19 ES	11 (11) NUMERO 459.651	10 A1
	21 (21) FECHA DE PRESENTACION 10-5-1978	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO 797.083 862.691	16-5-1977 27-12-1977	EE.UU. "

43 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C4F9/00	63 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	---	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION

"UN METODO PARA INHIBIR LA CORROSION DE SUPERFICIES METALICAS DE HIERRO Y ZINC EN CONTACTO CON UNA COMPOSICION AGRICOLA ACUOSA"

71 SOLICITANTE (S)

MONSANTO COMPANY (09-21-1149ASP)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis, Missouri 63166, EE.UU.

72 INVENTOR (ES)

George Bernard Beestman y Erhard John Prill

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

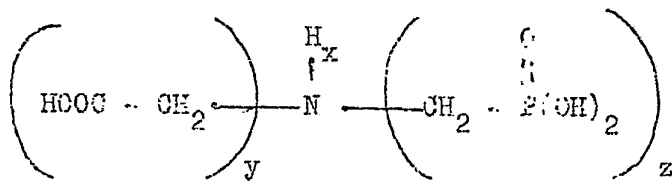
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-68.923)

jga

BAD ORIGINAL

1 Esta invención se refiere a la inhibición de la co-
 rrosión de metales por composiciones agrícolas acuosas --
 que contienen como ingrediente agrícola activo un ácido --
 aminometilfosfónico, o una sal o éster agrícolamente --
 5 aceptables derivados del mismo. Más particularmente, es-
 ta invención se refiere a la inhibición de la corrosión --
 de las superficies de hierro o zinc en contacto con compo-
 siciones agrícolas acuosas en donde el ingrediente agrícola
 la activo, un ácido aminometilfosfónico, o sus deriva-
 10 dos sal o éster, en presencia de agua y en ausencia de un
 inhibidor, es corrosivo para tales superficies y desprende
 de gas hidrógeno. De conformidad con esta invención, la
 corrosión de las superficies de hierro o zinc es inhibida
 por la inclusión, en tal composición agrícola, de una --
 15 cantidad inhibidora de corrosión de un compuesto tióxico
 o una sal del mismo como se describe más adelante.

Los ácidos aminometilfosfónicos empleados en las --
 composiciones de esta invención son abarcados por la fór-
 mula siguiente:



25 en donde y y z son cada uno, individualmente, 1 ó 2, y x
 es 0 ó 1, siendo 3 la suma de x , y y z . Son también úti-
 les en las composiciones de esta invención, las sales y --
 ésteres agrícolamente aceptables de estos ácidos.

El término "composición agrícola" como se emplea en
 30 la presente memoria, incluye dentro de su alcance composi

1 ciones herbicidas y reguladoras del crecimiento de las --
plantas. Aunque tales composiciones se formulan frecuen-
temente como composiciones de polvo seco y se utilizan en
esta forma para espolvorear el follaje de las plantas, --
5 más comúnmente se formulan en soluciones, emulsiones, sus-
pensiones o dispersiones para aplicación en húmedo al fo-
llaje de las plantas. Estas formulaciones líquidas con-
tienen usualmente agua, y se agrega a las mismas más agua
en el momento de la aplicación con el fin de diluir la --
10 concentración del ingrediente activo en la formulación, a
niveles que permiten la aplicación de cantidades controla-
das, predeterminadas al follaje de las plantas. Normalmen-
te, las formulaciones de polvo seco son generalmente no --
corrosivas de las superficies metálicas, mientras que, de-
15 pendiendo del ingrediente activo específico, en una for-
mulación líquida acuosa, y del agente tensioactivo que --
puede también estar presente en la formulación, tendrá lu-
gar corrosión de moderada a severa de las superficies me-
tálicas cuando se pongan en contacto con las composiciones
20 agrícolas acuosas.

El término "ingrediente agrícola activo" como se em-
plea en la presente memoria, incluye cualquier ingrediente
que funcione como un fitotóxico o como un regulador del --
crecimiento de las plantas. La función particular de un
25 ingrediente activo puede ser la de un herbicida cuando se
aplique a las plantas a regímenes de aplicación de modera-
dos a altos y, por otra parte, funciona como un regulador
del crecimiento de las plantas a regímenes de aplicación --
de bajos a diminutos. Tal capacidad de doble función es --
30 exhibida por algunos de los ácidos aminometilfosfónicos

1 y sus sales agrícola-mente aceptables como se describe en
las patentes de E.U.A. 3.455.675 y 3.556.762, estando di-
rigida la primera al uso fitotóxico y la última a la regu-
lación del crecimiento de las plantas. La actividad her-
5 bida de la N-fosfonometilglicina y sus derivados sal y
éster agrícola-mente aceptables, se describe en las paten-
tes de E.U.A. 3.799.758; 3.868.407; 3.971.648 y 3.977.860.
La utilidad reguladora del crecimiento de las plantas pa-
ra la N-fosfonometilglicina y sus derivados de sal y és-
10 ter agrícola-mente aceptables, se describe en las patentes
de E.U.A. 3.853.530 y 3.908.142.

Las formulaciones acuosas de los ácidos aminometilfos-
fosfónicos, tales como N-fosfonometilglicina o sus deriva-
dos, y más particularmente aquellas formulaciones dilui-
15 das con agua a niveles de aplicación, son corrosivas para
superficies de hierro, acero o metal galvanizado, de los
depósitos en los cuales se almacenan los concentrados o
mezclas, y para las superficies de acero o galvanizadas
del equipo de aspersión. El desprendimiento de hidrógeno
20 es un aspecto de la actividad de corrosión y puede causar
presiones de disrupción en recipientes cerrados que con-
tienen las composiciones agrícolas acuosas así como tam-
bién constituyen un peligro de incendio y un peligro de
explosión.

25 Se sabe que la aplicación de diversos revestimientos
orgánicos, tales como los compuestos fenólicos, cauchos
sintéticos, compuestos alquídicos, vinilos, así como re-
cubrimientos de vidrio a superficies metálicas es un me-
dio práctico para proteger o evitar la corrosión de las
30 superficies metálicas, pero tales revestimientos incremen-

1 - tan el costo de los recipientes y demás equipo utilizado
para la aplicación de herbicidas o reguladores del creci-
miento de las plantas. Además, la integridad de dichos -
revestimientos está sujeta a abuso accidental o abrasivo.
5 bajo las condiciones de trabajo de la aplicación agrícola,
con lo cual el revestimiento se abrade mecánicamente, se
raspa o se separa de otro modo de la superficie metálica.
Cuando ocurre esto, la superficie metálica expuesta es --
atacada entonces fácilmente por la composición agrícola,
10 y dicha corrosión causa frecuentemente eliminación o de--
gradación del material de revestimiento protector adyacen-
te a la superficie metálica expuesta, acelerando así la -
corrosión global del equipo.

15 Trabemelli y otros, al estudiar la eficiencia de diver-
sos compuestos orgánicos de azufre para anhibir la corro-
sión del hierro sumergido en ácido sulfúrico y observaron
que los mercaptanos eran generalmente inhibidores pobres
de corrosión del hierro y en algunos casos funcionaron aún
como estimuladores de corrosión (Chemical Abstracts, Volu-
20 men 72, pág. 26, 58134z).

Fue por tanto, muy sorprendente, descubrir que los -
compuestos tióxicos, v.gr. mercaptanos, así como las tio-
sales de amonio y de metal alcalino de ácidos polibásicos
inorgánicos y las tiosales de metal alcalino son inhibido-
25 res efectivos de la corrosión de metales por composiciones
agrícolas acuosas que contienen como ingrediente agrícola
activo un ácido aminometilfosfónico, tales como la N-fos-
fometilglicina o sus derivados de sal o éster agrícola-
mente aceptables. Obviamente, un inhibidor satisfactorio
30 de corrosión ácida según se mide por el desprendimiento -

1 de H_2 y la velocidad de corrosión de los metales para una
composición herbicida o composición reguladora del creci-
miento de las plantas, no debe modificar perjudicialmente
la actividad agrícola de la composición. Se encontró que
5 se obtuvo tanto retención de la actividad agrícola como --
inhibición adecuada de la corrosión por ácido, mediante --
la adición, a las formulaciones acuosas de un ácido amino-
metileno-fosfónico o sus derivados agrícolamente aceptables,
de cantidades relativamente pequeñas de ciertos compues-
10 tos tio, tales como los alcanotioles y ditiolos, sales de
metal alcalino de los alcanotioles y ditiolas, y las tio-
sales de amonio y de metal alcalino de ácidos polibásicos
inorgánicos, es decir, ácido sulfúrico y ácido fosfórico.
La inhibición adecuada de la corrosión por ácido según se
15 mide por el desprendimiento de H_2 puede obtenerse con un
mínimo de aproximadamente 0.15% en peso del compuesto tio
con respecto al peso de la N-fosfonometilglicina. Para --
asegurar inhibición de corrosión duradera, se prefiere u-
tilizar el compuesto tio en cantidades de 0.3 a 3% en pe-
20 so con base en el peso de la N-fosfonometilglicina o el --
ácido aminometileno-fosfónico o sus derivados, aunque el ---
compuesto tio puede emplearse en cantidades tan altas co-
mo 20% en peso con base en la N-fosfonometilglicina. No
es demasiado frecuente que los concentrados acuosos de ---
25 las composiciones herbicidas o reguladoras del crecimien-
to de las plantas puedan ser almacenados en los recipien-
tes metálicos del vendedor o el granjero durante muchos --
meses antes de que sean utilizados y, por lo tanto, es de-
seable disminuir a un mínimo la corrosión del recipiente
30 en el grado máximo con el fin de evitar cualquier fuga --

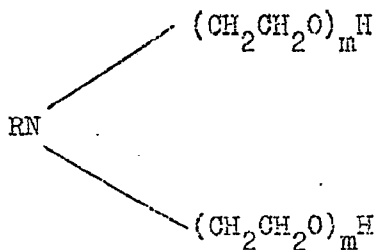
1 - posible del concentrado debido al herrumbramiento de las -
paredes metálicas del recipiente. Pueden utilizarse can-
tidades de más de 5% en peso del compuesto tío si se de-
sea, pero no se realizará usualmente una ventaja commensu-
5 rada adicional con respecto a la corrosión.

En las formulaciones agrícolas de esta invención, se
pueden emplear agentes tensioactivos aniónicos, catióni-
cos o no iónicos. Los agentes tensioactivos que son úti-
les en las composiciones de esta invención incluyen los -
10 de la variedad catiónica, aniónica y no iónica, y también
aminoóxidos, imidazolinas, etilendiamina propoxilada y -
etoxilada, compuestos de amonio cuaternario, derivados de
betaína así como agentes tensioactivos anfóteros. Son --
ejemplos de los aminoóxidos el laurildimetilaminoóxido,
15 el cetildimetilaminoóxido, el miristildimetilaminoóxido,
el bis(2-hidroxi)etil)cocoaminoóxido y similares. Son ejem-
plos de agentes tensioactivos de amina cuaternaria, clo-
ruro de cocotrimetilamonio, metilmetosulfato de alcohila-
midooctil-alcoholimidazólico. Son ejemplos de agentes ten-
20 sioactivos catiónicos, N,N-bis-(2-hidroxi)etil)alcoholami-
nas en las que los grupos alcoholo son de C_{14} - C_{18} , deriva-
dos de sebo, N,N-bis(α -etil- ω -hidroxi)-poli(oxietil-
len)alcoholaminas que tienen un promedio de 3 grupos oxie-
tileno, siendo el alcoholo de C_{14} - C_{18} , derivado de sebo y
25 metilsulfato de (3-lauramidopropil)trimetilamonio. Algu-
nos agentes tensioactivos aniónicos son los alcoholes gra-
sos sulfatados y los alcoholarilsulfonatos. Son represen-
tantes de los alcoholes grasos sulfatados, las sales de -
sodio o alcanolamina inferior de los monoésteres de ácido
30 sulfúrico con alcoholes N-alifáticos que contienen de 8 a

1 18 átomos de carbono. Los alcohilarilsulfonatos incluyen
 los productos derivados de la alcohilación de un hidrocar-
 buro aromático, v.gr., benceno, naftaleno, difenilo, di-
 fenilmetano y fenoxibenceno, la sulfonación del hidrocar-
 5 buro aromático alcohilado resultante, y la neutralización
 del producto de sulfonación con NaOH o KOH, o con una ami-
 na primaria o secundaria.

Algunos agentes tensioactivos no iónicos son las mo-
 noaminas etoxiladas que tienen la estructura

10



15

en donde R es alcoholo que contiene de aproximadamente 8
 a 16 átomos de carbono y m es un entero de 2 a 25. Los -
 agentes tensioactivos aniónicos preferidos son las sales
 de aminas alifáticas de ácidos monoalcohol(C₈-C₁₆)-feno-
 20 xibencenodisulfónicos.

20

25

Todos los alcanotioles y ditioles que contienen de 2
 a 16 átomos de carbono en el resto de alcano, que se han
 examinado para la inhibición de corrosión, se encontraron
 efectivos para eliminar substancialmente el desprendimien-
 to de hidrógeno bajo las condiciones de ensayo aquí des-
 critas. Los alcanotioles, particularmente los que contie-
 nen 8 ó menos átomos de carbono en el resto de alcano, --
 tienen un olor desagradable pronunciado. Por lo tanto, -
 30 se prefiere emplear alcanotioles que tengan más de 8 áto-

30

1 mos de carbono en el resto de alcano. Los alcanotioles -
superiores son menos olorosos y, por lo tanto, se prefie-
ren con el interés de disminuir a un mínimo la incomodidad
del trabajador y del usuario. Los términos "alcanotiol"
5 y "alcanoditiol" se pretende que incluyan los isómeros --
normal, secundario y terciario de estos compuestos. Tio-
les y ditiolés representativos, útiles en la práctica de
esta invención, incluyen 1,2-etanoditiol, etanotiol, 1,3-
-propanoditiol, 1-propanotiol, 2-propanotiol, 2-metil-2-
10 -propanotiol, 1,4-butanoditiol, 1-butanotiol, 3-metil-1-
-butanotiol, 1-hexanotiol, 2-hexanotiol, 3-hexanotiol, 1-
-octanotiol, 2-octanotiol, 1-decanotiol, 1-dodecanotiol y
1-hexadecanotiol. Son representativas de las sales de me-
tal alcalino de los alcanotioles y ditiolés, las sales -
15 de sodio y de potasio de 1-etanotiol, 1-butanotiol, 1-he-
xanotiol y 1-dodecanotiol. Son representativas de las --
tiosales de amonio y de metal alcalino de ácidos polibási-
cos inorgánicos, tiosulfato de amonio, tiofosfato de am-
nio, tiocarbonato de amonio, tiofosfato de sodio, tiofos-
20 fato de potasio, dimetilditiocarbonato de sodio y tiocar-
bonato de sodio, que a diferencia de los alcanotioles, no
contienen en su estructura un grupo -SH pero, sin embargo,
inhiben el desprendimiento de hidrógeno en un mayor grado
desde las superficies de acero y de zinc. Se pueden agre-
25 gar compuestos tales como sulfito de sodio a las composi-
ciones que contienen tiosulfato. Aunque no se obtiene --
una mejora en la inhibición de la corrosión, esto evita --
la disociación del tiosulfato de amonio en esta composi-
ción.

30 Las composiciones agrícolas de corrosión inhibida --

1 de esta invención, incluyendo concentrados que requieren
 dilución con agua antes de la aplicación a la planta, con-
 5 tienen de 5 a 95 partes en peso de un agente agrícolamente
 activo, de aproximadamente 5 a 95 partes en peso de un
 auxiliar que comprende de 0,25 a 25 partes en peso de un
 agente tensioactivo no iónico o aniónico, de 0 a 25 par-
 tes en peso de un dispersante y aproximadamente 4,5 a - -
 aproximadamente 95 partes en peso de extendedor líquido -
 10 inerte, v.gr. agua y de 0,1 a 2 partes en peso de un tío-
 -compuesto adecuado. Las composiciones se preparan mez-
 clando el ingrediente activo, el tío-compuesto, el agente
 tensioactivo y el extendedor líquido, para proporcionar -
 composiciones líquidas en la forma de soluciones, suspen-
 siones, dispersiones o emulsiones. Estas composiciones -
 15 líquidas inmediatamente antes de la aplicación a las plan-
 tas, se diluyen con agua según se requiera, para obtener
 los efectos deseados (herbicida o de regulación del creci-
 miento de las plantas).

20 Para determinar el desprendimiento de hidrógeno, se
 prepararon formulaciones líquidas concentradas de confor-
 midad con la siguiente fórmula, estando todas las partes
 en peso:

	Sal de monoisopropilamina de N-fosfonometilglicina	41 partes
25	Agente tensioactivo	15 partes
	Inhibidor	1 parte
	Agua	43 partes

30 Los concentrados líquidos se diluyeron después con --
 agua a concentraciones reales para uso por aspersión, es
 decir, 5 partes de concentrado a 95 partes de agua y las

1 - formulaciones diluidas se probaron en cuanto a las características de desprendimiento de hidrógeno y corrosión. - Los concentrados diluidos son normalmente más corrosivos para los metales que los concentrados normales.

5 El desprendimiento de hidrógeno se midió de conformidad con el siguiente procedimiento. Se soportó horizontalmente una pieza metálica (acero dulce o zinc) dentro de la boca de un embudo de plástico invertido, sujetándose el soporte mediante palillos al borde del embudo. Las 10 dimensiones de la pieza de acero fueron de 3,2 cm. x 1,4 cm x 0,6 cm; las piezas de zinc fueron de 3,2 cm x 1,4 cm x 0,7 cm. El conjunto embudo con la pieza metálica soportada se colocó en un vaso de precipitados de 250 ml, y se vertió suficiente formulación agrícola líquida, diluida, en el vaso de precipitados para sumergir completamente el embudo. Se llenó un tubo de ensayo de centrifuga, 15 de vidrio, graduado, cónico, de 100 ml, con la formulación, el extremo del tubo se cerró después con el dedo, se invirtió y se colocó sobre el cuello del embudo. El gas hidrógeno que se desprende por el ataque sobre la pieza de metal por la formulación, asciende dentro de la sección cónica del embudo, y después al cuello del embudo y finalmente al tubo de ensayo en donde se recoge y desplaza la formulación líquida. La cantidad de gas recogido se lee 20 directamente de las graduaciones sobre el tubo de ensayo. El vaso de precipitados y sus contenidos se mantienen a temperatura ambiente durante el período de ensayo de 24 - horas.

25 La velocidad de corrosión de las piezas se determinó sumergiendo piezas de acero dulce y zinc desengrasadas en 30

1 una formulación dada a temperatura ambiente, durante 96 -
horas, y después midiendo la pérdida o ganancia de peso -
de la pieza y extrapolando el resultado a una velocidad -
de corrosión anual.

5 Los concentrados diluidos con agua, preparados como
se describió anteriormente y que contienen la sal de mo-
noisopropilamina de N-fosfometilglicina como ingredien-
te agrícola activo, se modificaron mediante la inclusión
de diversos compuestos tóxicos y agentes tensioactivos
10 como se establece en la Tabla I siguiente. Los datos de
ensayo reportados en la Tabla I se obtuvieron a tempera-
tura ambiente.

15

20

25

30

TABLA 1

Experimento No.	Agente tensioac-tivo#	% en peso de inhibidor en el concentra-dor	Inhibidor	pH de la solución	Acero	Zinc	Velocidad de corrosión (mm/años)	Acero	Zinc
1	A	-	inhibidor	4,5	15,0	2,3	0,080	0,037	0,037
2	B	-	inhibidor	4,3	12,4	2,3	0,091	0,049	0,049
3	C	-	inhibidor	4,3	18,0	1,4	0,218	0,068	0,068
4	A	+	1-dodecanotiol	4,5	0	0	0,011	0,026	0,026
5	B	+	1-dodecanotiol	4,3	0	0	0,013	0,006	0,006
6	C	+	1-dodecanotiol	4,3	0	0	0,017	0,008	0,008
7	C	+	1-hexadecilalcohol		0	0	0,011	0,025	0,025
8	C	+	1-octanotiol		0	0	0,017	0,030	0,030
9	C	+	1,12-dodecanoditiol		0	0	0,006	0,013	0,013
10	C	+	sal de sodio de dodecanotiol		0	0	0,010	0,027	0,027

Desprendimiento de H₂, cm³, durante las 24 horas iniciales, por cada 100 cm² de superficie de metal

Velocidad de corrosión (mm/años)

TABLA 1 (continuación)

Experimento No.	Agente tensioactivo #	% en peso de inhibidor en "el concentrado"	Inhibidor	pH de la solución	Desprendimiento de H ₂ , cm ³ , durante las 24 horas iniciales, por cada 929 cm ² de superficie de metal	Acero	Zinc	Velocidad de corrosión (mm/años)	Acero	Zinc
11	C +	1%	dodecanotiol y ácido oxálico igual al peso de sal de isopropilamina de N-fosfono metilglicina	0	0	0,020	0,045	0,020	0,045	
12	C +	1%	sulfuro de dodecano	0,6	0	0,035	0,040	0,035	0,040	
13	C +	1%	disulfuro de dodecano	1,9	0	0,033	0,053	0,033	0,053	
14	C +	1%	sulfuro de octano	1,1	0	0,022	0,045	0,022	0,045	
15	C +	1%	disulfuro de octano	0,1	0	0,035	0,093	0,035	0,093	
16	A +	2%	tiosulfato de amonio	0	0	0,040	0,033	0,040	0,033	
17	B +	2%	tiosulfato de amonio	0,3	0,3	0,111	0,119	0,111	0,119	
18	C +	2%	tiosulfato de amonio	0,3	0,3	0,155	0,058	0,155	0,058	
19	C +	1%	furanometiltiol	0	3,6	0,058	0,10 ^{***}	0,058	0,10 ^{***}	

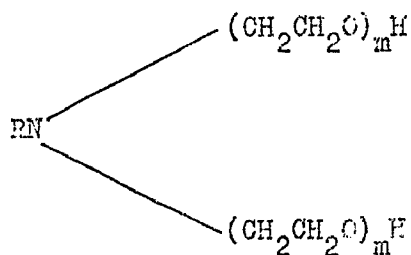
TABLA 1 (continuación)

Experimento No.	Agente tensioac-tivo*	Agente tensioac-tivo*	Agente tensioac-tivo*	Inhibidor	pH de la solución	Desprendimiento de H ₂ , cm ³ , durante las 24 horas iniciales, por cada 929 cm ² de superficie de metal Acero	Zinc	Velocidad de corrosión (mm/años) Acero	Zinc
20	C	+	1%	alfa-mercaptotolueno		0	4,1	0,043	0,075 ^{###}
21	C	+	1%	p-tiocresol		0	0	0,033	0,048
22	C	+	1%	l-metil-l-propanotiol		0	0,6	0,040	0,033
23	C	+	1%	2-metil-l-propanotiol		0	9,8	0,038	0,040
24	A	+	1%	tiofosfato de sodio		0	6,6	0,022	0,205
25	B	+	1%	tiofosfato de sodio		0,7	5,1	0,071	0,231
26	C	+	1%	tiofosfato de sodio		3,4	5,8	0,081	0,152
27	A	+	1%	sal sódica de ácido dimetil-ditiocarbámico		0	1,6	0,020	0,099
28	B	+	1%	sal de sodio de ácido dimetil-ditiocarbámico		0	5,1	0,022	0,104
29	C	+	1%	sal de sodio de ácido dimetil-ditiocarbámico		0	3,4	0,043	0,093

TABLA 1 (continuación)

Experimento No.	Agente tensioactivo	Inhibidor en "el concen- trado"	Inhibidor	pH de la solución	Desprendimiento de H ₂ , cm ³ , durante 24 horas por cada 929 cm ² de superficie de metal	Velocidad de corrosión (mm/años)	
		1% en peso de inhibidor en "el concen- trado"			Acero	Zinc	
30	A	1%	tiocarbonato de sodio	0	0,5	0,022	0,086
31	B	1%	tiocarbonato de sodio	0,7	2,9	0,055	0,071
32	C	1%	tiocarbonato de sodio	0,7	1,1	0,068	0,096
33			agua destilada (sin inhibidor)	0,4	0,3	0,043	0,022

1 # Agente tensioactivo "A" es un agente tensioactivo de tipo no iónico que comprende una amina de sebo etoxilada que tiene la estructura



en donde m tiene un valor promedio de entre 15 y 20 y R es alcohol que tiene un número promedio de átomos de carbono de aproximadamente 17 a 18.

15 El agente tensioactivo "B" es un agente tensioactivo de tipo aniónico, que comprende una mezcla que promedia - aproximadamente 80% o más en peso de una sal de monoisopropilamina de un ácido alcohol(C₁₀)-fenoxybencendisulfónico y hasta aproximadamente 20% en peso de productos dialcohilados de ácido fenoxybencendisulfónico.

20 El agente tensioactivo "C" es también un agente tensioactivo aniónico y es la sal de trietanolamina de un sulfato de alcohol (C₈₋₁₀); (C₈₋₁₀)CSO₂CH(CH₂CH₂OH)₃.

ganancia de peso.

25 La inspección de los datos presentados en la Tabla I muestra que todos los alcanotioles y ditioles ensayados - (experimentos 4-9) y la sal de metal alcalino del alcanotiol (experimento 10) fueron efectivos en un 100% para -- evitar el desprendimiento de hidrógeno sobre piezas de ensayo de acero y zinc. Además, exhibieron las menores velocidades de corrosión de acero y zinc de todos los inhi-

30

1 bidores ensayados que son menos corrosivos aún que el --
agua destilada per se (véase experimento 33).

5 Fueron casi tan efectivo como el tiol y los ditiol
y las sales de metal alcalino de los tioles para reducir
el desprendimiento de H_2 , el tiosulfato de amonio (expe--
rimentos 16, 17 y 18), el tiofosfato de sodio (experimen--
tos 24, 25 y 26), el tiocarbonato de sodio (experimentos --
30, 31 y 32) y el dimetilditioiocarbamato de sodio (experi--
mentos 27, 28 y 29). La inhibición de corrosión, sin em--
10 bargo, fue solo regular. La inhibición del desprendimien--
to de H_2 es adecuada para almacenamiento seguro de las --
formulaciones inhibidas con tiosulfato de amonio, tiofosfa--
to de sodio y tiocarbonato de sodio en latas metálicas, --
tanques metálicos y otro equipo metálico.

15 El experimento 11 involucra una formulación herbici--
da que contiene, además del inhibidor de dodecanotiol, la
presencia conjunta de ácido oxálico en una cantidad igual
al peso de la sal de isopropilamina de N-fosfonometilgli--
cina. El uso del ácido oxálico en formulaciones herbici--
20 das que contienen N-fosfonometilglicina o sus derivados,
se describe en "Research Disclosure", número de publica--
ción RD15334, publicado en enero de 1977 por Industrial --
Opportunities Ltd., Homewell-Havant-Hampshire PO9 1TF, --
Reino Unido. De conformidad con dicha publicación, quan--
25 do se diluyen formulaciones herbicidas que contienen N-fos--
fonometilglicina o sus derivados para fines de aplicación
con agua dura, es decir, agua que contiene iones calcio o
magnesio en la escala de 100 a 2000 ó más partes en peso
por millón de partes en peso de agua, las formulaciones --
30 diluidas tienen actividad herbicida disminuida en compa--

1 ración con las mismas formulaciones diluidas con agua de-
sionizada. La publicación enseña el uso de ácido oxálico
en formulaciones herbicidas diluidas con agua dura para -
restaurar la actividad herbicida y recomienda que la can-
5 tidad de ácido oxálico sea por lo menos equivalente a 50%
del ión calcio o magnesio hasta tanto como 200% o más de
dichos iones presentes en el agua dura de dilución. La -
relación en peso del compuesto de N-fosfonoretilglicina a
ácido oxálico varía de 1 a 10 partes en peso del compuesto
10 de glicina por 1 a 10 partes en peso del ácido oxálico. -
Se sabe que el ácido oxálico es corrosivo para las super-
ficies de hierro. Como se demuestra por los datos de la
Tabla I para el experimento 11, la acción corrosiva nor-
mal del ácido oxálico sobre las superficies de hierro es -
15 inhibida satisfactoriamente cuando se encuentra presente
un compuesto tióxico en la formulación herbicida.

El hecho de que el uso de los tio-compuestos como --
inhibidores de la corrosión de metales en composiciones -
herbicidas que contienen una sal de amina de N-fosfome-
20 tilglicina no disminuye significativamente la actividad -
herbicida después del brote de la composición, es comple-
tamente evidente de los datos presentados en la Tabla II
sobre la matanza después del brote de gramilla utilizando
las formulaciones descritas en la Tabla I, que son los ex-
25 perimentos 1 a 6 y 16 a 18. Las formulaciones experimen-
tales se diluyeron adecuadamente con agua y se aplicaron
a planta de gramilla establecidas a partir de propágulos
vegetativos a una concentración de 187 litros por hectá-
rea. Las plantas tratadas con las formulaciones experimen-
30 tales se colocaron en un invernadero y se observaron y re-

1 registraron 12 días después del tratamiento con la formulación herbicida.

TABLA II

Expe- rimen- to No.	Agente tensio- activo	Inhi- bidor	Concentración (kg/h) ²⁰	% de respuesta de la planta a la inhibición (% de gramilla 12 días después del tratamiento)	
5	1	A	ninguno	1,12	95
				0,56	95
				0,28	40
10	2	B	ninguno	1,12	99
				0,56	99
				0,28	50
15	3	C	ninguno	1,12	99
				0,56	99
				0,28	60
20	4	A	dodecano- tiol	1,12	98
				0,56	98
				0,28	45
25	5	B	dodecano- tiol	1,12	99
				0,56	98
				0,28	70
30	6	C	dodecano- tiol	1,12	99
				0,56	99
				0,28	55

TABLA II
(continuación)

Expe- rimen to No.	Agente tensio- activo	Inhi- bidor	Concentración (kg/h)*	% de respuesta de la planta a la inhibición (% de granilla 12 días después del tratamiento)
16	A	tiosul- fato de amonio	1,12	99
			0,56	98
			0,28	60
17	B	tiosul- fato de amonio	1,12	99
			0,56	90
			0,28	60
18	C	tiosul- fato de amonio	1,12	99
			0,56	99
			0,28	40

* Cantidad de sal de monoisopropilamina de N-fosfonometil-
glicina aplicada, por hectárea.

Con el fin de determinar qué efecto resultará sobre
la actividad herbicida después del brote cuando la canti-
dad de inhibidor teórico en una formulación herbicida que
contiene la sal de monoisopropilamina de N-fosfonometil-
glicina como ingrediente activo se incrementa muchas veces
más allá de la requerida para la inhibición adecuada del
desprendimiento de hidrógeno y la corrosión metálica, se
prepararon dos formulaciones de control, una que contenía
el agente tensioactivo "A" previamente descrito y la otra
el agente tensioactivo "C" de conformidad con la siguiente
fórmula, estando todas las partes en peso:

1	Sal de monoisopropilamina de N-fosfonometilglicina	41 partes
	Agente tensioactivo	15 partes
	Agua	44 partes

5 Las formulaciones se diluyeron después con agua y se
agregó suficiente agente tensioactivo adicional a las for-
mulaciones diluidas, para que el agente tensioactivo cons-
tituyera en cada caso 1% en peso de la formulación dilui-
da. La cantidad de agua utilizada para preparar las for-
mulaciones diluidas se ajustó de modo que cada formulación
10 diluida pudo aplicarse por aspersión a las plantas a una
concentración común de 187 litros por hectárea, aunque la
cantidad de ingrediente activo en cada formulación dilui-
da se mantuvo en diferentes niveles. La cantidad de inhi-
bidor teórico en cada formulación diluida se ajustó tam-
15 bién para mantener una aplicación constante de 4,48 kg/hec-
tárea cuando la formulación diluida se aplicó por asper-
sión a 187 litros por hectárea. Las formulaciones dilui-
das (con y sin inhibidor) se rociaron sobre pasto Johnson
20 y gramilla desarrolladas en el invernadero, de 3 semanas
de edad, y las observaciones en cuanto a la efectividad -
herbicida reportadas en la Tabla XII, se hicieron 28 días
después.

25

30

1

TABLA III

	Formulación		Concentración (kg/h)*	% de inhibición	
	Agente tensioactivo	Inhi- bidor		Pasto Johnson	Gramilla
5	A	ninguno	0,28	100	100
	A	ninguno	0,14	65	98
	A	ninguno	0,07	35	25
	A	ninguno	0,035	0	20
	C	ninguno	0,28	95	100
10	C	ninguno	0,14	60	95
	C	ninguno	0,07	30	35
	C	ninguno	0,035	0	20
	A	octanotiol	0,28	85	100
	A	octanotiol	0,14	55	65
15	A	octanotiol	0,07	30	15
	A	octanotiol	0,035	0	0
	C	octanotiol	0,28	85	75
	C	octanotiol	0,14	35	45
	C	octanotiol	0,07	20	30
20	C	octanotiol	0,035	0	0
	A	1,12-dodeca- neditiol	0,28	90	100
	A	1,12-dodeca- neditiol	0,14	60	90
25	A	1,12-dodeca- neditiol	0,07	15	25
	A	1,12-dodeca- neditiol	0,035	0	15
	C	1,12-dodeca- neditiol	0,28	85	100
30	C	1,12-dodeca- neditiol	0,14	35	70

23058

TABLA III
(continuación)

Formulación	Inhi-	Concentración	% de inhibición	
			Pasto	Gramilla
Agente	bidor	(kg/h)*	Johnson	
C.	1,12-dodecanoditiol	0,07	20	40
C.	1,12-dodecanoditiol	0,035	0	20

* Cantidad de sal de monoisopropilamina de N-fosfonometilglicina aplicada, por hectárea.

Aunque la cantidad de inhibidor teórico con respecto a ingrediente activo de las formulaciones descritas en la Tabla III varió de 164:1 a la concentración de 0,28 kg/h a tanto como 1312:1 a la concentración de 0,035 kg/h de ingrediente activo, se observó solo una ligera disminución de la efectividad herbicida y esto ocurrió principalmente a relaciones de inhibidor teórico a ingrediente activo de más de 164:1.

Aunque la eficacia inhibidora de diversos tio-compuestos fue ilustrada con la sal de monociclohexilamina de N-fosfonometilglicina en la Tabla I, puede esperarse inhibición de corrosión substancialmente similar cuando se mezcle un compuesto tio como se describe en la presente memoria, con otras sales y ésteres de N-fosfonometilglicina, tales como las sales de metal alcalino como se describe en la patente de E.U.A. 3.977.860. Tales sales y ésteres incluyen, pero no están limitadas a los siguientes:

sal de monociclohexilamina de N-fosfonometilglicina
sal de di(metilamina) de N-fosfonometilglicina

- 1 sal de di(dimetilamina) de N-fosfonometilglicina
sal de di(etilamina) de N-fosfonometilglicina
sal de di(n-propilamina) de N-fosfonometilglicina
sal de di(morfolina) de N-fosfonometilglicina
- 5 sal de mono(estearilamina) de N-fosfonometilglicina
sal de mono(seboamina) de N-fosfonometilglicina
sal de mono(metilbutilo) de N-fosfonometilglicina
sal de mono(butilamina) de N-fosfonometilglicina
sal de n-dibutilamina de N-fosfonometilglicina
- 10 sal de n-octadecilamina de N-fosfonometilglicina
sal de metoxietilamina de N-fosfonometilglicina
sal de etilendiamina de N-fosfonometilglicina
sal de dipropanolamina de N-fosfonometilglicina
sal de cloroetilamina de N-fosfonometilglicina
- 15 sal de fenoxietilamina de N-fosfonometilglicina
sal de mono(trietilamina) de N-fosfonometilglicina
sal de mono(diethylentriamina) de N-fosfonometilglicina
sal de mono(isopropilamina) de N-fosfonometilglicina
sal de monomorfolina de N-fosfonometilglicina
- 20 sal de monoanilina de N-fosfonometilglicina
sal de monoctanolamina de N-fosfonometilglicina
sal de monodietanolamina de N-fosfonometilglicina
sal de monoamonio de N-fosfonometilglicina
sal monosódica de N-fosfonometilglicina
- 25 sal disódica de N-fosfonometilglicina
sal trisódica de N-fosfonometilglicina
sal monopotásica de N-fosfonometilglicina
sal dipotásica de N-fosfonometilglicina
sal tripotásica de N-fosfonometilglicina
- 30 sal de dilitio de N-fosfonometilglicina

1 sal monosódica de N-fosfonometilglicinato de etilo
sal monosódica de N-fosfonometilglicinato de cloro-
etilo

N-fosfonometilglicinato de metilo

5 N-fosfonometilglicinato de dimetilo

N-fosfonometilglicinato de etilo

N-fosfonometilglicinato de 2-cloroetilo

N-fosfonometilglicinato de n-propilo

N-fosfonometilglicinato de n-butilo

10 N-fosfonometilglicinato de n-hexilo

N-fosfonometilglicinato de ciclohexilo

N-fosfonometilglicinato de n-octilo

N-fosfonometilglicinato de n-decilo

N-fosfonometilglicinato de n-dodecilo

15 Son representativas, pero que no incluyen los amino-
fosfonatos descritos en la patente de E.U.A. No. 3.556.762
y que en formulaciones acuosas causan corrosión de super-
ficies metálicas, los siguientes compuestos:

ácido nitrilo(diacético) (ácido metilfosfónico)

20 N-metilfosfonato de iminoacetato de tris(dimetilamonio)

N-metilfosfonato de iminodiacetato trisódico

N,N-bis-metilfosfonato de aminoacetato de tetra(dime-
tilamonio)

ácido 2,2'-bisfosfonometiliminoacético

25 N-metil-O-potasio-O-etilfosfonato de iminodiacetato
de dipotasio.

30 Se tabulan en la Tabla IV datos sobre el desprendi-
miento de hidrógeno y la inhibición de corrosión por el -
dodecanotiol para varias formulaciones agrícolas que con-
tienen como ingrediente activo N-fosfonometilglicina o un

1 - derivado de sal o éster de la misma o un compuesto de ami
 nofosfonato. Las formulaciones utilizadas en el cuadro -
 IV fueron de dos tipos, líquido y polvo seco. Los experi
 5 mentos 34 y 35 se condujeron sobre formulaciones líquidas
 de las siguientes composiciones, estando todas las partes
 en peso:

Experimento 34

	Sal de di-(monoisopropilamina)	
	de N-fosfonometilglicina	41
10	Agente tensioactivo "C"	15
	Agua	44

Experimento 35

	Sal de di-(monoisopropilamina)	
	de N-fosfonometilglicina	41
15	Agente tensioactivo "C"	15
	Dodecanotiol	1
	Agua	43

Las formulaciones de polvo seco, experimentos 36 a -
 47, tuvieron las siguientes composiciones, estando todas
 las partes en peso:

Experimento 36

20	Sal disódica de N-fosfonometilglicina	78
	Agente tensioactivo "D"	2
	Urea	20

25

30

23058

1

Experimento 37

Sal disódica de N-fosfonometil- glicina	78
Agente tensioactivo "D"	2
Complejo de dodecanotiol-urea (2,1 partes de tiol) (7,1 partes de urea)	9,2
Urea	10,9

5

Experimento 38

Sal de diamonio de N-fosfonometil- glicina	74,6
Agente tensioactivo "D"	2
Urea	23,4

10

Experimento 39

Sal de diamonio de N-fosfonometil- glicina	74,6
Agente tensioactivo "D"	2
Complejo de dodecanotiol-urea (2,1 partes de tiol) (7,1 partes de urea)	9,2
Urea	14,3

15

Experimento 40

Sal dipotásica de N-fosfonometil- glicina	89,7
Agente tensioactivo "D"	2
Urea	8,3

20

25

30

1	<u>Experimento 41</u>	
	Sal. dipotásica de N-fosfonometil- glicina	87,7
	Agente tensioactivo "D"	2
5	Complejo de dodecanotiol-urea (2,1 partes de tiol) (7,1 partes de urea)	9,2
	Urea	1,2
	<u>Experimento 42</u>	
	N-fosfonometilglicina	64,4
10	Agente tensioactivo "D"	2
	Urea	33,6
	<u>Experimento 43</u>	
	N-fosfonometilglicina	64,4
	Agente tensioactivo "D"	2
15	Complejo de dodecanotiol-urea (2,1 partes de tiol) (7,1 partes de urea)	9,2
	Urea	22,4
	<u>Experimento 44</u>	
20	ácido 2,2'-bisfosfonometilimino- acético	51
	Agente tensioactivo "D"	2
	Urea	47
	<u>Experimento 45</u>	
25	ácido 2,2'-bisfosfonometilimino- acético	51
	Agente tensioactivo "D"	2
	Complejo de dodecanotiol-urea (2,1 partes de tiol) (7,1 partes de urea)	9,2
30	Urea	37,9

1

Experimento 46

éster monoetilico de N-fosfonometil- glicina	86,3
Agente tensioactivo "D"	2
Urea	11,7

5

Experimento 47

éster monoetilico de N-fosfonometil- glicina	86,3
Complejo de dodecanotiol-urea (2,1 partes de tiol) (7,1 partes de urea)	9,2
Urea	2,5

10

El agente tensioactivo "C" es como se describió previamente.

15

El agente tensioactivo "D", un agente tensioactivo aniónico, es un complejo de dioctil-sulfosuccinato de sodio.

20

Los experimentos 34, 36, 38, 40, 42 y 44, fueron experimentos testigo que no contuvieron inhibidor. Los experimentos 37, 39, 41, 43 y 45 fueron formulaciones sólidas, secas, que contenían un complejo de urea y dodecanotiol. Los alcanotioles tales como dodecanotiol son substancialmente insolubles en agua y aunque un agente tensioactivo es un auxiliar para efectuar la dispersión del tiol en una formulación acuosa, se ha encontrado que un complejo sólido de urea y un alcanotiol de cadena recta, cuando se mezcla con una mezcla seca del ingrediente activo y el agente tensioactivo, mejora la dispersabilidad del tiol en las formulaciones agrícolas acuosas y disminuye a un mínimo la separación del componente tiólico. El complejo se disuelve fácilmente en agua para reformar la urea y el tiol, sien

25

30

1 do dispersado el tiol finamente y permaneciendo en suspen-
sión. El complejo de urea-tiol se prepara disolviendo el
alcanotiol en un disolvente tal como isooctano y mezclan-
do la solución a temperatura ambiente con suficiente urea
5 prehumedecida con etanol, hasta que se incrementa el volu-
men de urea; la reacción es ligeramente exotérmica. La
relación molar de urea a alcanotiol utilizada para formar
el complejo es proporcional a la longitud de cadena del
tiol que es por lo menos 6:1 para alcanotioles que contie-
nen 6 átomos de carbono, 10:1 moles para dodecanotiol y
10 aproximadamente 16:1 para tioles de 16 átomos de carbono.
Los solventes utilizados en la reacción se separan por la-
vado y secado. Los experimentos de corrosión reportados
en la Tabla IV se condujeron todos con las formulaciones
15 de tipo líquido así como de tipo sólido que habían sido
diluidas con agua en una cantidad correspondiente a las
diluciones de aplicación normales, es decir, una dilución
que aplicará por cada hectárea, 2,24 kg de ingrediente --
activo (calculado como N-fosfonometilglucina o ácido 2,2'-
20 -bisfosfonometiliminoacético) a una concentración de as-
persión de 187 litros por hectárea.

25

30

23058

TABLA IV

Experi- mento No.	Agente tensio- activo	Ingrediente activo	Inhi- bidor	Desprendimiento de H ₂ , cc/C, 0,29 m ² de acero, de zinc, 0-24 horas (mm ² /hr)	Velocidad de corrosión de acero	zinc
				Poras		
34	C	Sal de disopro- pilamina de N- fosfonometil- glicina	ninguno	7,37	5,3	0,265
						0,320
35	C	"	dodeca- notiol	7,10	0	0,012
					0	0,005
36	D	Sal disódica de N-fosfonometil- glicina	ninguno	6,54	4,99	0,172
					0	0,055
37	D	"	dodeca- notiol	6,79	0	0,017
					0	0,017
38	D	Sal diamónica de N-fosfono- metilglicina	ninguno	6,56	5,20	0,132
					0,60	0,045
39	D	"	dodecano- tiol	6,60	0	0,010
					0	0,010
40	D	Sal dipotásica de N-fosfono- metilglicina	ninguno	6,70	6,19	0,0812
					0,8	0,035

TABLA IV (continuación)

Experi- mento No.	Agente tensio- activo	Ingrediente activo	Inhi- bidor	pH	Deposición de H_2 , cc/0,929 m ² de acero, de zinc, 0-24 horas		Velocidad de corrosión (mm/hr)	
					horas	zinc	acero	zinc
41	D	Sal dipotásica de N-fosfona- metilglicina	dodeca- notiol	6,79	0	0	0,007	0,002
42	D	N-fosfonometil- glicina	ninguno	2,17	4,3	89,9	0,010	2,029
43	D	"	dodeca- notiol	2,14	0	0,8	0,003	0,187
44	D	Acido 2,2'- bisfosfona- metilimino- acético	ninguno	---	233	720	6,45	23,3
45	D	"	dodeca- notiol	---	0	2,9	0,030	0,038
46	D	Ester mono- etilico de N- fosfonometil- glicina	ninguno	---	0,5	0,5	0,040	0,063
47	D	"	dodeca- tiol	---	0	0	0,020	0,030

1 Los tioles diferentes de los alcanotioles se han en-
contrado también efectivos para inhibir la corrosión por
composiciones agrícolas acuosas como se consideró en la -
presente invención. Tales tioles incluyen los tioles aro-
máticos y cicloalifáticos. Por ejemplo, cantidades de --
5 inhibición de 2% de p-clorotiofenol, 2-aminotiofenol, 2-fu-
ranometanotiol, toluenotiol, 2-benzoxazoltiol y mercapto-
benzotiazol permiten que una formulación seca de la sal
disódica de N-fosfonometilglicina correspondiente al expe-
10 rimento 36, cuando se diluye con agua, reduzca el despren-
dimiento de hidrógeno y la velocidad de corrosión del me-
tal. Se obtuvo inhibición de corrosión similar cuando se
incluyeron ingredientes diluyentes de fertilizante dife-
rentes de la urea en las formulaciones agrícolas, por ejem-
15 plo, fosfato de monoamonio y fosfato disódico.

Aunque la invención se describe con respecto a modi-
ficaciones específicas, sus detalles no deben interpretar-
se como limitaciones excepto en el grado indicado en las
reivindicaciones siguientes.

20

25

30

23058

REIVINDICACIONES

5

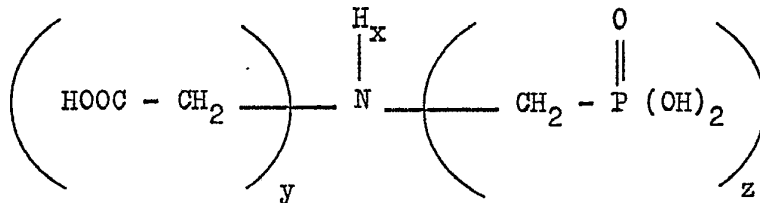
Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª. Un método para inhibir la corrosión de superficies metálicas de hierro y zinc en contacto con una composición agrícola acuosa, que comprende las operaciones de (1) formular una composición agrícola que tiene características herbicidas o reguladoras del crecimiento de las plantas, mezclando a) de 5 a 95% en peso de un compuesto de ácido metileno-fosfónico de la fórmula:

15

20



25

en la que y y z son, cada uno individualmente, 1 o 2 y x es 0 ó 1, siendo 3 la suma de x , y y z , y las sales y ésteres agrícolamente aceptables del mismo, con b) de 95 a 5 partes en peso de uno o más vehículos, diluyentes y/o coadyuvantes; (2) incorporar en la composición resultante, mezclándolo con ella, de 0,15 a 3% en peso de un tiocompuesto seleccionado de entre alcanotioles y ditióles que tienen de 2

30
27029

a 16 átomos de carbono en el resto alcano, tioles aromáticos, tioles cicloalifáticos, las sales de metal alcalino de dichos tioles y ditiolos y las tiosales de amonio y de metal alcalino de ácidos inorgánicos polibásicos, basado en la cantidad del compuesto de ácido metileno-fosfónico; y (3) añadir la composición total a un aparato de rociado que contiene hierro o zinc metálico, estando dicha composición destinada a ser aplicada de una forma adecuada a las plantas a tratar, en una proporción de 0,112 a 22,4 kilogramos por hectárea de terreno.

2ª. Un método de conformidad con la reivindicación 1ª, caracterizado además porque el alcanotiol es 1-decanotiol.

3ª. Un método de conformidad con la reivindicación 1ª, caracterizado además porque el alcanotiol es 1-octanotiol.

4ª. Un método de conformidad con la reivindicación 1ª, caracterizado además porque el alcanotiol es 1-hexadeciltiol.

5ª. Un método de conformidad con la reivindicación 1ª, caracterizado además porque el tio-compuesto es tiosulfato de amonio.

6ª. Un método de conformidad con la reivindicación 1ª, caracterizado además porque el tio-compuesto constituye entre 0,15 y 3% en peso de un ácido aminometileno-fosfónico, o las sales o ésteres del mismo.

7ª. Un método de conformidad con la reivindicación 1ª, caracterizado además porque el tiol es un alcanotiol en forma de complejo con urea y el complejo de urea-tiol se mezcla con una mezcla seca del ingrediente activo

y el agente tensioactivo antes de dispersarse en agua.

8a. Un método para inhibir la corrosión de superficies metálicas de hierro y zinc en contacto con una composición agrícola acuosa.

5

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

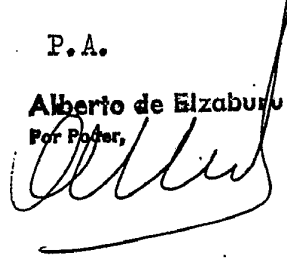
Esta Memoria consta de treinta y seis hojas escritas a máquina por una sola cara.

10

Madrid, 01.MAR.1979

P.A.

Alberto de Elizaburu
Por Poder,



15

20

25